



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**LAURI PALMOLAHTI**  
**KEINOTEKOISESSA FOTOSYNTESISISSÄ KÄYTETTÄVIEN SÄHKÖKEMIAL-  
LISESTI KASVATETTUJEN HEMATIITTIOHUTKALVOJEN VALOAKTIIVI-  
SUUDEN OPTIMOINTI**

Diplomityö

Tarkastajat: TkT Harri Ali-Löytty  
professori Mika Valden  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty Teknis-  
luonnontieteellisen tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 1. marraskuuta 2017

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

**LAURI PALMOLAHTI: Keinotekoisessa fotosynteesissä käytettävien sähkökemiallisesti kasvatettujen hematiittihutkalvojen valoaktiivisuuden optimointi**

Diplomityö, 57 sivua, 6 liitesivua

Joulukuu 2017

Pääaine: Teknillinen Fysiikka

Tarkastaja: TkT Harri Ali-Löytty, professori Mika Valden

Avainsanat: keinotekoinen fotosynteesi, hematiitti, spektrofotometria, XPS, impedanssispektroskopia, pintatilat

Maailman energiankulutus on kasvanut, minkä seurauksena uusiutuvien ja saasteettomien energianlähteiden käyttö on yhä tärkeämpää. Keinotekoinen fotosynteesi on energiantuotantomuoto, jossa auringonvalon energia muutetaan suoraan vetymolekyylien kemiallisiin sidoksiin varastoituneeksi energiaksi. Tämä voidaan toteuttaa puolijohdemateriaalin pinnalla elektrolyyttiolosuhteissa. Auringonvalon fotonit saavat puolijohdemateriaalissa aikaan elektronin virittymisen vyöaukon yli, minkä seurauksen puolijohdekalvoon syntyy elektroni–aukko-pareja. Elektroni–aukko-parit saavat aikaan vesimolekyylien pilkkoutumisen vedyksi ja hapeksi, jos niiden energia ylittää vesimolekyylin pilkkoutumisreaktion vapaaenergian muutoksen (1,23 eV) ja reaktion etenemiseen liittyvät potentiaalihäviöt.

Hematiitti ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) on puolijohdemateriaali, joka sopii käytettäväksi keinotekoisessa fotosynteesissä oikean kokoisen vyöaukkonsa (2,2 eV), edullisuutensa, yleisyytensä sekä kemiallisen stabiiliutensa takia. Sähkökemiallisesti kasvatettu hematiitti on edullinen ratkaisu keinotekoiseen fotosynteesiin mutta sen tehokkuutta rajoittaa heikko absorptio ja varauksenkuljettajien rekombinaatio pintatiloissa.

Tässä työssä on valmistettu sähkökemiallisella kasvatuksella hematiittikalvoja sekä tutkittu ja optimoitu valmistusparametrien, kuten kalvon paksuuden ja lämpökäsittelyn, vaikutusta hematiittikalvojen tuottamaan valovirtaan. Lisäksi hematiitin ja elektrolyytin rajapinnalle syntyvien valovirtaa heikentävien pintatilojen passivointia on tutkittu käyttämällä atomikerroskasvatuksella valmistettua 0,5 nm paksua titaanidioksidikerrosta.

Paras valovirta saavutettiin käyttämällä sähkökemiallisessa kasvatuksessa  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarausta, mikä vastaa noin 60 nm:n kalvon paksuutta. Hematiittikalvot täytyi lämmittää  $750^\circ\text{C}$ :een, jotta ne tuottivat valovirtaa. Lämmittäminen sai aikaan  $\text{FeOOH}$ :n kiteytymisen hematiitiksi sekä indiumin ja tinan segregoitumisen kalvon pinnalle kasvatusalustana käytetystä ITO-substraatista. Tämä pystyttiin mittaamaan käyttämällä röntgendiffraktiomittausta ja röntgenviritteistä fotoelektronispektroskopiaa. Lämpötilan nostaminen tätä korkeammalle ei kuitenkaan kasvattanut saatavaa valovirtaa. Lämmitysaikoja kokeiltiin 32 tuntiin saakka. Lämmityssajan pidentäminen paransi valovirtaa. Hematiittikalvon passivointi titaanidioksidilla pienensi pintatilojen aiheuttamaa kapasitanssia puoleen alkuperäisestä, mutta heikensi kalvon tuottamaa valovirtaa hieman.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

**LAURI PALMOLAHTI: Optimization of photoactivity of electrodeposited hematite thin films for solar water splitting**

Master's of Science Thesis, 57 pages, 6 Appendix pages

December 2017

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: D.Sc. (Tech.) Harri Ali-Löytty, Professor Mika Valden

Keywords: solar water splitting, hematite, spectrophotometry, XPS, impedance spectroscopy, surface states

Global energy consumption has been increasing and because of that, the use of renewable energy sources has become more important. Solar water splitting is an energy production method, where sunlight is converted directly into chemical energy. This chemical energy is stored in the chemical bonds between hydrogen atoms. Solar water splitting reactions, the hydrogen evolution reaction and the oxygen evolution reaction, proceed on semiconductor electrode surface under electrolyte conditions. Photons from sunlight excite electrons across the band gap of the semiconductor. This produces electron-hole pairs that will induce the water splitting reactions if the energy exceeds the free energy of water molecule (1.23 V) and related potential losses.

One promising material for solar water splitting is hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Hematite is a semiconductor material, which is inexpensive, abundant, chemically stable and has an appropriate band gap of 2.2 eV. Hematite thin films can be fabricated from FeOOH films by annealing. FeOOH film can be deposited from  $\text{Fe}^{2+}$  ions by electrodeposition. Electrodeposition is inexpensive method and can be used in mass production.

In this thesis, hematite films were fabricated by electrodeposition. The effect of film thickness and different heat treatments on the photoactivity and photocurrent were studied and optimized by linear sweep voltammetry under illumination.

An inherent property of hematite limiting its photoactivity is the high number of surface states. These surface states trap charge carriers preventing them from inducing water oxidation at the hematite photoanode surface. Passivation of the surface states was studied by depositing a 0.5 nm thick titanium dioxide film on top of the hematite layer. The deposition was carried out by using atomic layer deposition technique. The effect of the titanium dioxide overlayer on the surface states was studied by measuring the surface state capacitance by electrochemical impedance spectroscopy.

The maximum photocurrent was achieved by using  $58 \text{ mC/cm}^2$  electric charge in the electrodeposition. This corresponds to hematite film thickness of 60 nm. Deposited films that were annealed at  $750^\circ\text{C}$  or higher temperature produced photocurrent. Higher annealing temperature did not increase the photocurrent any further. Annealing times up to 32 hours were tested. During annealing, FeOOH was crystalized to hematite and indium and tin from ITO-substrate segregated into the surface of hematite film. This was measured by using X-ray diffraction measurements and X-ray photoelectron spectroscopy. Titanium dioxide passivation reduced the capacitance caused by the surface states by 50 percent, but there was a slight decrease in the photocurrent.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fotonikan laboratorion pintatieteen ryhmässä. Haluan kiittää diplomityöni ensimmäisenä tarkastajana toiminutta TkT Harri Ali-Löyttyä saamastani ohjauksesta, motivaatiosta ja tuesta diplomityötä tehdessäni. Haluan syvästi kiittää diplomityöni toisena tarkastajana toiminutta professori Mika Valdenia asiantuntevasta ohjauksesta sekä siitä, että olen saanut mahdollisuuden työskennellä ja tehdä diplomityötäni pintatieteen ryhmässä.

Diplomityön tekeminen on ollut haastava, mutta opettavainen ja mielenkiintoinen projekti. Tämän työn aikana olen oppinut paljon fysiikan tutkimuksesta sekä saanut kehittää omaa osaamistani. Diplomityön tekemisen aikana olen saanut monipuolisesti hyödyntää omia kykyjäni ja taitojani.

Haluan kiittää kaikkia pintatieteen tutkimusryhmän työntekijöitä kaikesta avusta, opastuksesta ja perehdytyksestä, joita olen saanut työskennellessäni pintatieteen ryhmässä. Heistä erityisesti haluan kiittää DI Markku Hannulaa kaikista neuvoista ja avusta, joita olen häneltä saanut diplomityötäni kirjoittaessani. Haluan kiittää TkT Kimmo Lahtosta, TkT Leena Vuorta ja TkK Riina Ulkuniemeä opastuksesta tutkimuslaitteiden käyttöön sekä DI Jesse Saarta, TkK Eero Kaajaa, TkK Cliona Shakespearea, Tuomas Tinusta ja M.Sc. Bela Bhuskutea avusta tutkimusten suorittamisessa. Kiitän DI Leo Hyväristä materiaaliopin laboratoriossa suoritettujen mittausten tekemisestä.

Haluan kiittää myös vanhempiani ja sukulaisiani tuesta ja kannustuksesta opintojeni suorittamisessa. Kiitän myös teknis-luonnontieteellistä kiltaa Hiukkasta, sekä kaikkia ystäviäni mielenkiintoisista opiskeluvuosista ja lukuisista kiltahuoneella vietetyistä illoista.

Tampereella 22.11.2017

Lauri Palmolahti

# SISÄLLYS

1. JOHDANTO . . . . .	1
2. KEINOTEKOINEN FOTOSYNTeesi . . . . .	3
2.1 Veden pilkkominen vedyksi ja hapeksi . . . . .	3
2.2 Hematiittiohutkalvojen käyttäminen keinotekoisessa fotosynteesissä . . . . .	5
2.3 Auringon säteilyspektrin vaikutus keinotekoisin fotosynteesin hyötysuhteeseen . . . . .	6
3. SÄHKÖKEMIALLINEN KASVATUS JA HEMATIITIN MUODOSTUMINEN . . . . .	8
3.1 Sähkökemiallisen kennon toimintaperiaate . . . . .	8
3.2 Referenssielektrodin potentiaali ja standardivetyelektrodit . . . . .	9
3.3 Sähkökemiallisessa kasvatuksessa tapahtuva hapettumis–pelkistymisreaktio . . . . .	10
3.4 Sähkökemiallisesti kasvatetun kalvon paksuus ja kalvon muuttaminen hematiitiksi lämmittämällä . . . . .	11
3.5 Hematiitin pintatilojen passivointi ALD-kalvolla . . . . .	12
4. SPEKTROFOTOMETRIA . . . . .	13
4.1 Toimintaperiaate . . . . .	13
4.2 Valon absorbanssi ohutkalvossa . . . . .	14
4.3 Absorptioreuna ja optisen vyöaukon määrittäminen Tauc-analyysillä . . . . .	16
5. VALOSÄHKÖKEMIALLISET MITTAUSMENETELMÄT . . . . .	18
5.1 Valovirtamittaus . . . . .	18
5.2 Impedanssispektroskopian toimintaperiaate . . . . .	19
5.3 Ekvivalenttivirtapiirin impedanssin laskeminen . . . . .	20
5.4 Hematiittivaloelektrodin mallintaminen ekvivalenttivirtapiireillä . . . . .	21
5.5 Mott–Schottky-analyysi . . . . .	21
6. RÖNTGENVIRITTEINEN FOTOELEKTRONISPEKTROSKOPIA . . . . .	23
6.1 Valosähköinen ilmiö ja Auger-prosessi . . . . .	23
6.2 Toimintaperiaate . . . . .	24
6.3 Pintaherkkyys . . . . .	26
6.4 Atomiprocenttien laskeminen . . . . .	27
6.5 Syvyysprofiili ja sputterointi . . . . .	28
7. LAITTEISTOT JA MITTAUSTEN SUORITTAMINEN . . . . .	29
7.1 Näytteiden sähkökemialliseen kasvatukseen käytetty laitteisto ja kasvatuksen suorittaminen . . . . .	29
7.2 Spektrofotometria . . . . .	31
7.3 Valosähkökemiallisiin mittauksiin käytetty laitteisto ja mittausten suorittaminen . . . . .	31
7.4 XPS-laitteisto ja mittaukset . . . . .	33
8. MITTAUSTULOKSET . . . . .	36
8.1 Sähkökemiallinen kasvatus . . . . .	36
8.2 Hematiittikalvon pinta- ja kiderakenteen määrittäminen ja substraatin vaikutus valovirtaan . . . . .	37
8.3 Kalvon paksuuden, lämmitysajan ja lämpötilan optimointi . . . . .	39
8.4 Syvyysprofiilit . . . . .	42
8.5 Absorbanssi . . . . .	42
8.6 Hyötysuhdemittaukset . . . . .	44
8.7 Mott–Schottky-kuvaaajat ja impedanssispektroskopia . . . . .	49
9. YHTEENVETO . . . . .	52
LÄHTEET . . . . .	54

LIITE A: EKVIVALENTTIVIRTAPIIRIEN SOVITTAMISEEN KÄYTETTY MATLAB-FUNKTIO

LIITE B: EKVIVALENTTIVIRTAPIIRIN C KOMPONENTTIEN PARAMETRIT

LIITE C: VALOSSA MITATUT IMPEDANSSISPEKTRIT

## TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

$a$	Aktiivisuus
$a$	Vaimenemisvakio
$a_0$	Substraatin vaimenemisvakio
$a_1$	Mitattavan kalvon vaimenemisvakio
$a_{\text{ox}}$	Hapettuneen aineen aktiivisuus
$a_{\text{red}}$	Pelkistyneen aineen aktiivisuus
$A$	Absorbanssi
$A$	Pinta-ala
$A$	XPS-piikin pinta-ala
$A_0$	Substraatin absorbanssi
$A_1$	Mitattavan kalvon absorbanssi
$A_f$	Kalvon pinta-ala
ABPE	ABPE-hyötysuhde ( <i>Applied Bias Photon-to-current Efficiency</i> )
ALD	Atomikerroskasvatus ( <i>Atomic Layer Deposition</i> )
AU	Astronominen yksikkö, 1 AU = 149597871 km
$B$	Irradianssi
$c$	Konsentraatio
$c$	Valonnopeus, $c = 299792458$ m/s
$C$	Kapasitanssi
$c_{\text{red}}$	Pelkistyneen aineen konsentraatio
CAE	Vakio läpäisyenergia -tila ( <i>Constant Analyser Energy</i> )
$d$	Paksuus
$d_0$	Substraatin paksuus
$d_1$	Mitattavan kalvon paksuus
$e$	Alkeisvaraus, 1 $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
$e^-$	Elektroni
$E$	Potentiaali
$E_0$	Potentiaali standardiolosuhteissa
$E_{0,\text{ref}}$	Referenssielektrodin potentiaali standardiolosuhteissa
$E_b$	Sidosenergia

$E_F$	Fermi-energia
$E_g$	Vyöaukko
$E_k$	Liike-energia
$E_p$	Fotonin energia
$E_{\text{ref}}$	Referenssielektrodin potentiaali
$E_{\text{RHE}}$	Mitattu potentiaali suhteessa reversiibeliin vetyelektrodiin
$E_{\text{red}}$	Pelkistymispotentiaali
$E_{\text{red}}^0$	Pelkistymispotentiaali standardiolosuhteissa
$E_{\text{SHE}}$	Mitattu potentiaali suhteessa standardi vetyelektrodiin
eV	Elektronivoltti, energian yksikkö, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
$F$	Faradayn vakio, $F = 96485 \text{ C/mol}$
FRR	Vakio hidastus suhde -tila ( <i>Fixed Retarding Ratio</i> )
FTO	Fluoritinaoksidi ( <i>Fluorine Tin Oxide</i> )
$h$	Planckin vakio, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$h^+$	Elektroniaukko
$i$	Imaginääriyksikkö
$I$	Intensiteetti
$I$	Sähkövirta
$I_0$	Näytteelle tuleva intensiteetti
$I_R$	Heijastunut intensiteetti
$I_T$	Transmittoitunut intensiteetti
$I_{\text{tot}}$	Kokonaisintensiteetti
IMFP	Epäelastinen vapaamatka ( <i>Inelastic Mean Free Path</i> )
IPCE	Ulkoinen kvanttihyötysuhde (Incident Photon to Current Efficiency)
ITO	Indiumtinaoksidi ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
$J$	Virrantiheys
$k_B$	Boltzmannin vakio, $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
$m_c$	Aktiivisuuserroin
$n$	Ainemäärä
$N$	Lukumäärä
$N_D$	Varauksenkuljettajien tiheys



$N_e$	Elektronien lukumäärä
$N_p$	Fotonien lukumäärä
PEC	Valosähkökemiallinen ( <i>PhotoElectroChemical</i> )
pH	Happamuus
$Q$	Sähkövaraus
$Q$	Tasapainovakio
$Q$	Vakiovaihe-elementin kapasitanssi
$r$	Tauc-vakio
$R$	Heijastavuus
$R$	Ideaalikaasuvakio, $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$
$R$	Resistanssi
$R_0$	Substraatin heijastavuus
RHE	Reversiibeli vetyelektrodi ( <i>Reversible Hydrogen Electrode</i> )
RSF	Suhteellinen sensitiivisyyskerroin ( <i>Relative Sensitivity Factor</i> )
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskopia ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
SHE	Standardivetyelektrodi ( <i>Standard Hydrogen Electrode</i> )
STH	Auringonvalosta vedyksi -hyötysuhde ( <i>Solar To Hydrogen efficiency</i> )
sun	Auringonvalon säteilyteho maanpinnalla, $1 \text{ sun} = 1000 \text{ W/m}^2$
$t$	Aika
$T$	Lämpötila
$T$	Transmissio
$T_0$	Substraatin transmissio
$U$	Jännite
$U_0$	Vakiojännite
$U_{ac}$	Vaihtovirran jännite
$U_{ex}$	Ulkoinen jännite
$U_{fb}$	Flat-band-potentiaali
XPS	Röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia ( <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
XRD	Röntgendiffraktio ( <i>X-Ray Diffraction</i> )
$z$	Sähkökemiallisessa reaktiossa siirtyvien elektronien määrä per molekyyli
$Z$	Impedanssi

$Z_C$	Kondensaattorin impedanssi
$Z_{\text{fit}}$	Ekvivalenttivirtapiirin impedanssi
$Z_Q$	Vakiovaihe-elementin impedanssi
$Z_R$	Vastuksen impedanssi
$Z_{\text{tot}}$	Kokonaisimpedanssi
$\epsilon_0$	Tyhjiön permittiivisyys
$\epsilon_r$	Suhteellinen permittiivisyys
$\theta$	Vaihekulma
$\Theta$	Kulma
$\lambda$	Aallonpituus
$\nu$	Taajuus
$\rho$	Tiheys
$\phi$	Työfunktio
$\omega$	Kulmataajuus

## 1. JOHDANTO

Maapallon väkiluvun kasvun ja nousseen elintason vuoksi vuotuinen energiantarve on noussut huomattavasti. Valtaosa tällä hetkellä käytettävästä energiasta on peräisin uusiutumattomista energianlähteistä, kuten öljystä, kivihiilestä tai ydinvoimasta. Sen lisäksi, että energianlähteet kuluvat loppuun, aiheutuu esimerkiksi fossiilisten polttoaineiden käyttämisestä ympäristön kannalta merkittäviä päästöjä. Uusiutuvien energianlähteiden käyttö on ollut kasvussa, mutta valitettavasti monet uusiutuvista energianlähteistä, kuten esimerkiksi vesivoima, ovat hyvin rajallisia ja suuri osa käytettävissä olevasta energiasta on jo valjastettu energiantuotantoon.

Auringon säteily on yksi energianlähteistä, jonka käyttö on tällä hetkellä hyvin vähäistä verrattuna saatavilla olevaan energiaan. Auringon säteilemä teho maanpinnalla on noin  $1000 \text{ W/m}^2$ . Auringosta saatava energia on saasteetonta ja käytännössä loppumatonta. Aurinkovoimaa hyödynnetään tällä hetkellä pääasiassa sähkön- ja lämmöntuotannossa, mutta energian säilöminen ja käyttäminen esimerkiksi ajoneuvoissa on haastavaa. Auringon energian muuntaminen ja säilöminen vety-polttoaineen muodossa on ratkaisu ongelmaan. Tämä voidaan toteuttaa hajottamalla vesimolekyylejä vedyksi ja hapeksi käyttämällä aurinkovoimasta saatavaa sähköä. Tämä vaatii kuitenkin tarpeettoman määrän välivaiheita, sillä vety voidaan tuottaa suoraan aurinkokennolla käyttämällä valosähkökemiallista veden pilkkomista.

Auringon säteilemän energian muuttaminen suoraan vedyksi mahdollistaa vetypolttoaineen yksinkertaisen ja edullisen tuotannon. Valosähkökemiallinen veden pilkkominen voidaan toteuttaa käyttämällä puolijohdekalvoa, jonka pinnalla auringon valo saa aikaan vesimolekyylien hajoamisen. Tämän seurauksena syntynyt vetykaasu voidaan kerätä talteen ja käyttää esimerkiksi sähkön- tuotannossa tai autojen polttoaineena polttamalla vety polttokennoissa, jotka jo nykyteknologialla pystyvät muuttamaan vedyn takaisin sähköksi hyvällä hyötysuhteella.

Puolijohdemateriaaleille, joiden pinnalla valosähkökemiallinen veden pilkkomisreaktio voidaan toteuttaa, on monia vaihtoehtoja. Titaanidioksidi ja hematiitti ovat kaksi paljon tutkittua materiaalia tätä käyttötarkoitusta varten. Hematiitti on raudan yleisin oksidi ja tunnetaan paremmin ruosteena. Hematiitti on edullinen, myrkytön, helposti saatavilla oleva materiaali. Hematiitti on hyvin lupaava materiaali keinoitekoiseen fotosynteesiin oikean kokoisen vyöaukkonsa ja kemiallisen stabiiliutensa ansiosta [53]. Hematiittikalvo voidaan valmistaa helposti ja edullisesti käyttämällä sähkökemiallista kasvatusta [63].

Tässä työssä on tutkittu sähkökemiallisesti kasvatettujen hematiittikalvojen ominaisuuksia sekä valmistusparametrien, kuten kalvon kasvatukseen käytetyn sähkövarauksen, lämpökäsittelyn keston ja lämpötilan, vaikutusta kalvojen tuottamaan valovirtaan, optisiin ominaisuuksiin ja rakenteeseen. Valmistettujen kalvojen kemiallinen koostumus on mitattu käyttämällä röntgenviritteistä fotoelektronispektroskopiaa. Kalvojen absorbanssia ja vyöaukon kokoa on mitattu käyttämällä spektrofotometriaa ja Tauc-analyysiä. Valoaktiivisuutta on mitattu potentiaalipyyhkäisyä aikana suoritettavalla valovirtamittauksella. Impedanssispektroskopiolla ja Mott-Schottky-analyysillä on määritetty hematiittikalvon varauksenkuljettajien tiheys, flat-band-potentiaali sekä pintatilojen aiheuttama kapasitanssi. Lisäksi kalvojen pintarakennetta on tutkittu pyyhkäisyelektronimikroskopiolla ja kiderakennetta röntgendiffraktiomittauksella.

Tämän työn tärkeimpänä tarkoituksena on ollut valmistusparametrien optimointi siten, et-

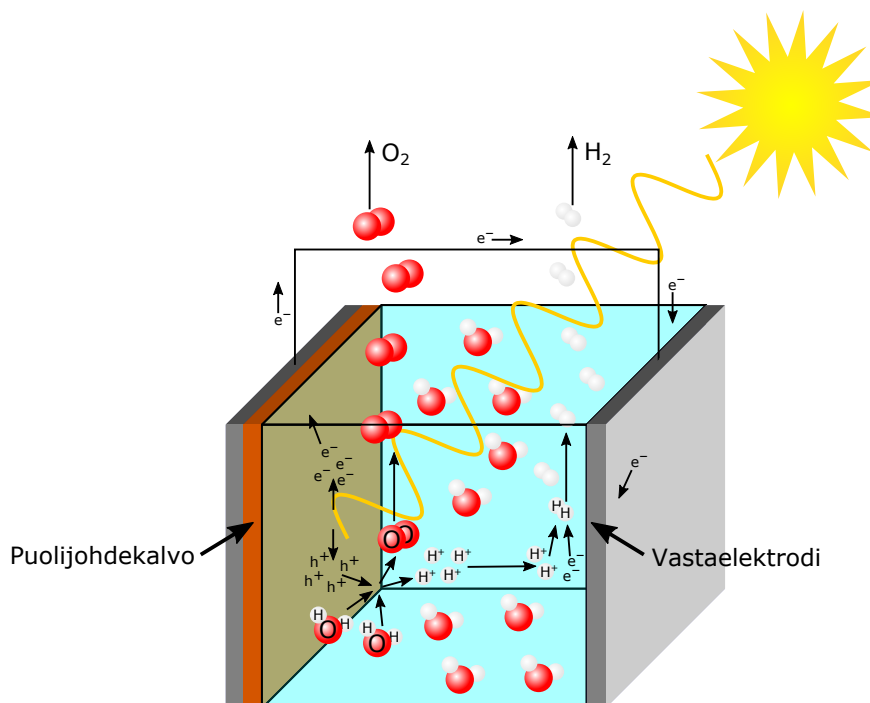
tä valmistetut hematiittikalvot tuottavat toistettavasti korkean tehokkuuden veden valosähkökemiallisessa hapetusreaktiolle. Hematiittikalvon ja elektrolyytin rajapinnalle muodostuu pintatiloja, jotka heikentävät hematiittikalvon kykyä pilkkoa vettä keinotekoisessa fotosynteesissä. Näiden pintatilojen passivoimista on tutkittu päällystämällä hematiittikalvo erittäin ohuella, 0,5 nm paksulla titaanidioksidikalvolla. Kyseinen kalvo on valmistettu käyttämällä atomikerroskasvatusta. Passivoimisen onnistumista on mitattu valovirtamittauksilla, IPCE-hyötysuhdemittauksilla sekä impedanssispektroskopiolla, jolla voidaan määrittää pintatilojen aiheuttama kapasitanssi, joka on suoraan riippuvainen pintatilojen määrästä.

## 2. KEINOTEKOINEN FOTOSYNTESI

Keinotekoinen fotosynteesi on energiantuotantomuoto, jossa auringonvalon energia muutetaan kemialliseksi energiaksi. Esimerkiksi pilkkomalla vesimolekyyliä vedyksi ja hapeksi auringonvalon energialla voidaan energia varastoida vetymolekyylien kemiallisiin sidoksiin. Valosähkökemiallisessa veden pilkkomisessa vesimolekyyli pilkotaan auringon valolla suoraan puolijohdemateriaalin pinnalla. Tähän tarkitukseen voidaan käyttää monista eri puolijohdemateriaaleista, kuten esimerkiksi hematiittista tai titaanidioksidista, valmistettuja ohutkalvoja. Hematiitti sopii kapean vyöaukkonsa (2,2 eV) ja kemiallisen stabiilisuutensa ansiosta tähän käyttötarkoitukseen hyvin [53]. Hematiitikalvo valmistamiseen voidaan käyttää useita eri menetelmiä, kuten atomikerroskasvatusta [34], pyrolyysiä (Chemical Spray Pyrolysis) [36] tai sähkökemiallista kasvatusta [63].

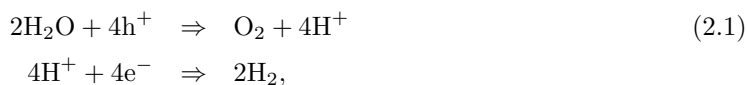
### 2.1 Veden pilkkominen vedyksi ja hapeksi

Veden valosähkökemiallinen pilkkominen toteutetaan kennossa, jossa on kaksi elektrodia. Ainakin toinen elektrodista on päällystetty valoa absorboivalla valoaktiivisella (valoon sähköisesti reagoivalla) puolijohdemateriaalilla, jonka pinnalla veden pilkkomisreaktio tapahtuu. Tässä työssä käytettävä materiaali on ollut hematiitti ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), joka on n-tyypin puolijohde. Toinen elektrodi on inerttiä metallia, esimerkiksi platinaa. Kuvassa 2.1 on esitetty keinotekoisin fotosynteesin toimintaperiaate [60, s. 14], kun käytetään n-tyypin puolijohdettä ja metallista vastaelektrodia.

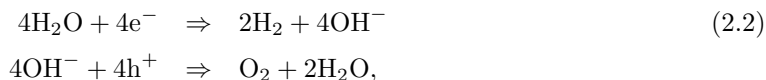


Kuva 2.1: Keinotekoisin fotosynteesin toimintaperiaate. Anodi on valoaktiivinen n-tyypin puolijohde.

Auringonvalon fotonit aiheuttavat puolijohdekalvossa elektronien  $e^-$  virittymisen puolijohdemateriaalin energia-aukon yli, jolloin virittyneet elektronit siirtyvät puolijohdemateriaalista sähköistä kontaktia pitkin toisella puolella kennoa olevalle vastaelektrodille. Elektronien ja elektroniaukkojen siirtyminen johtuu puolijohdekalvon sisäisestä sähkökentästä [60, s. 13]. Tällöin puolijohdekalvoon jää positiivisesti varautuneita elektroniaukkoja  $h^+$ , jotka siirtyvät puolijohdekalvon ja elektrolyytin rajapinnalle. Jos elektroni-aukko-parin potentiaaliero on riittävän suuri, elektroniaukot reagoivat vesimolekyylien kanssa, jolloin vesimolekyylit hajoavat ja muodostuu happimolekyyliä, jotka poistuvat elektrolyytistä kaasuna. Reaktiosta jäljelle jääneet vetyionit kulkeutuvat vastaelektrodille, jolla on vapaita elektroneja. Vetyionit muodostavat elektronien kanssa vetymolekyyliä, jotka myös poistuvat elektrolyytistä kaasuna. Vastaelektrodilla syntynyt vetykaasu voidaan kerätä talteen käyttämällä ulkoista laitteistoa. Elektrodeilla tapahtuvat puolireaktiot ovat

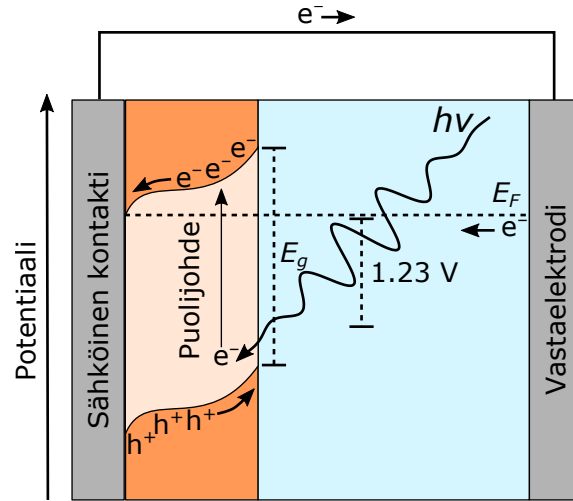


missä ylempi reaktioyhtälö esittää työelektrodilla anodilla tapahtuvaa reaktiota ja alempi reaktioyhtälö vastaelektrodilla (katodilla) tapahtuvaa reaktiota [60, s. 14]. Ylemmän reaktioyhtälön sähkökemiallinen potentiaali on  $-1,229\text{ V}$  [33, s. 8-24] suhteessa standardi vetyelektrodiin ja alemman reaktioyhtälön  $0\text{ V}$  [33, s. 8-23]. Tämän seurauksena veden pilkkomisreaktioon sähkökemiallinen potentiaali on  $-1,229\text{ V}$  [10]. Reaktion tapahtuessa emäksisissä olosuhteissa reaktioyhtälö on [60, s. 13]



missä ylempi yhtälö esittää vastaelektrodilla tapahtuvaa reaktiota, jonka sähkökemiallinen potentiaali on  $-0,8277\text{ V}$  [33, s. 8-23], ja alempi yhtälö esittää työelektrodilla tapahtuvaa reaktiota, jonka potentiaali on  $-0,401\text{ V}$  [33, s. 8-24]. Yhteenlaskettu sähkökemiallinen potentiaali on tällöin sama  $-1,229\text{ V}$  kuin yhtälössä (2.1) esitetyn reaktion. Tässä työssä keinotekoisessa fotosynteesissä on käytetty elektrolyyttinä natriumhydroksidia, joka on vahva emäs.

Veden pilkkomisreaktiossa tapahtuu kuitenkin jännitehäviöitä, joiden takia valon elektrodien välille synnyttämän potentiaalieron tulee olla selvästi suurempi kuin redox-potentiaali. Kuvassa 2.2 on esitetty keinotekoiseen fotosynteesiin käytettävien elektrodimateriaalien vyörakenne.

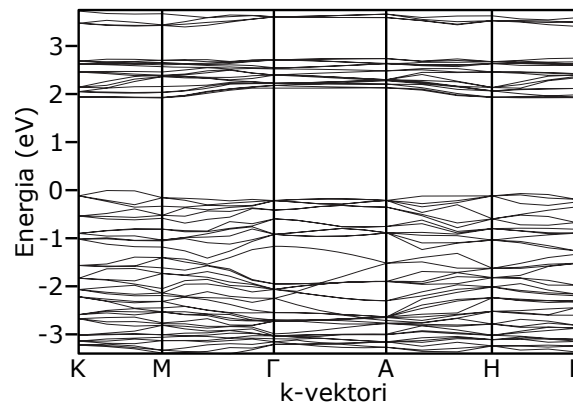


Kuva 2.2: Keinotekoiseen fotosynteesiin käytettävän elektrodimateriaalien vyö rakenne. Mukailtu lähteestä [11, s. 3]. Kuvassa on esitetty Fermi-taso  $E_F$ , puolijohteen vyöaukko  $E_g$  sekä veden pilkkomiseen vaadittava potentiaaliero.

Puolijohteen voiden taipuminen pienentää veden pilkkomiseen käytettävissä olevaa potentiaaliero. Valosähkökemiallisen kennon hyötysuhdetta voidaan kasvattaa syöttämällä kennon elektrodien välille bias-jännite. Bias-jännite kasvattaa fotonin todennäköisyyttä aiheuttaa vesimolekyylin pilkkoutuminen, mutta vaatii ulkopuolista energiaa, mikä tulee huomioida todellista hyötysuhdetta laskettaessa.

## 2.2 Hematiittiohukkalvojen käyttäminen keinotekoisessa fotosynteesissä

Hematiitti  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tunnetaan yleisimmin ruosteena. Hematiitti on yleisin luonnossa esiintyvä raudan oksidi. Hematiitti on puolijohde, eli hematiitin valenssi- ja johtavuusvyön välissä on aukko sallituissa energiatiloissa. Tämän seurauksena hematiitin valenssielektronit eivät pääse liikkumaan vapaasti, vaan elektronit tarvitsevat riittävästi ylimääräistä energiaa virittyäkseen energia-aukon yli johtavuusvyölle. Puhtaan hematiitin vyö rakenne on esitetty kuvassa 2.3. Hematiitin vyöaukko



Kuva 2.3: Hematiitin vyö rakenne. Mukailtu lähteestä [12]

on 2,2 eV [51], joka on riittävän suuri ( $> 1,23$  eV), jotta veden pilkkomiseen vaadittava potentiaaliero ylittyy [11, s. 2].

Hematiitin pinnalle muodostuu pintatiloja [14], jotka ovat elektronirakenteeseen muodostuvia tiloja, joiden energia on pienempi kuin johtavuusvyön energia. Tästä syystä materiaalin vapaat

elektronit voivat miehittää kyseiset pintatilat [60, s. 30]. Tämä estää vapaita elektroneita liikkumasta ja täten aiheuttamasta vesimolekyylien hajoamista, minkä seurauksena syntyneet pintatilat heikentävät puolijohdekalvon hyötysuhdetta keinotekoisessa fotosynteesissä. Pintatilat johtuvat äkillisestä muutoksesta sähköisessä potentiaalissa rajapinnan läheisyydessä sekä heikommasta periodisesta potentiaalista. Pintatilojen syntymistä voidaan ehkäistä muuttamalla materiaalin pinnan elektronirakennetta. Tämä voidaan toteuttaa muutamana atomikerroksen paksuisella kerroksella. Alumiinioksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on tähän tarkoitukseen soveltuva materiaali [32], mutta myös muiden materiaalien käyttöä, kuten titaanidioksidin ( $\text{TiO}_2$ ), on tutkittu [28].

### 2.3 Auringon säteilyspektrin vaikutus keinotekoisin fotosynteesin hyötysuhteeseen

Auringon säteilyspektrin tunteminen on oleellista puolijohdemateriaalin valinnan kannalta. Aurinko säteilee useilla eri aallonpituuksilla. Huomattava osa auringon säteilystä tapahtuu aallonpituuksilla, joiden energia on liian pieni, jotta niitä pystyttäisiin hyödyntämään tehokkaasti.

Aurinko säteilee sähkömagneettista säteily mustan kappaleen tavoin. Tällöin auringon pinnan säteilyspektri noudattaa Planckin yhtälöä

$$B(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}, \quad (2.3)$$

missä  $B$  on säteilyteho aallonpituudella  $\lambda$  pinta-ala yksikköä ja avaruuskulmaa kohden,  $h$  on Planckin vakio ( $6,62607004 \cdot 10^{-34}$  Js),  $c$  on valonnopeus ( $299792458$  m/s),  $k_B$  on Boltzmannin vakio ( $1,38064852 \cdot 10^{-23}$  J/K) ja  $T$  on mustan kappaleen pinnan lämpötila.

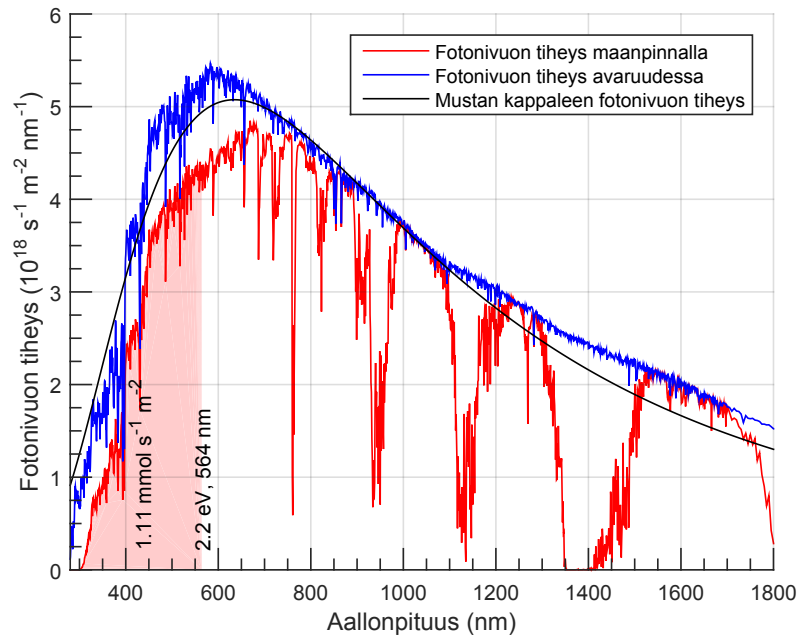
Auringon irradianssi voidaan ilmoittaa myös maahan tulevien fotonien lukumääränä per aallonpituusalue. Fotonivuon tiheys  $N(\lambda)$  saadaan laskettua kaavalla

$$N(\lambda) = \frac{I(\lambda)\lambda}{hc}, \quad (2.4)$$

Kuvassa 2.4 on esitetty auringon säteilyn fotonivuontiheys, joka on laskettu ASTM G173-03 referenssispektristä [1], maanpinnalla sekä avaruudessa mitattuna kohtisuoraan aurinkoa kohden. Lisäksi kuvassa on esitetty mustan kappaleen fotonivuontiheys, jonka auringon kokoinen (säde =  $695700$  km) ja lämpöinen (pintalämpötila =  $5800$  K) pallon muotoinen musta kappale aiheuttaa  $1$  AU:n etäisyydelle ( $149597871$  km).

Fotoneita, joiden energia on suurempi kuin  $2,2$  eV tulee maanpinnalle  $6,67 \cdot 10^{20}$  kpl  $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$  eli noin  $1,11 \text{ mmol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ . Kaavoissa (2.2) ja (2.1) esitettyihin reaktioihin tarvitaan neljä elektroni-aukko-paria, jolloin jokaista syntynyttä vetymolekyyliä kohden tarvitaan kaksi elektroni-aukko-paria. Jos jokainen yli  $2,2$  eV fotonin osallistuu vedenpilkkomisreaktioon, syntyy vetymolekyyliä  $0,554 \text{ mmol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ . Vetykaasun polttaminen tuottaa energiaa  $286 \text{ kJ/mol}$  [33, s. 5-2]. Tästä energiasta maksimissaan Gibbsin vapaaenergian muutoksen verran voi vapautua sähköenergiaa, esimerkiksi polttokennossa. Vedyn palamisreaktiossa Gibbsin vapaaenergian muutos on  $237 \text{ kJ/mol}$  [33, s. 5-18][11, s. 9]. Tällöin hematiittikalvoa käyttävällä aurinkopaneelilla saadaan vetyyn varastoitua energiaa maksimissaan  $158 \text{ W/m}^2$ , josta sähköenergian osuus on maksimissaan  $131 \text{ W/m}^2$ . Auringon energian säteilytehosta saadaan tällöin hyödynnettyä maksimissaan noin 13 prosenttia, mikä on teoreettinen maksimihyötysuhde hematiittia käyttävälle kennolle. Kyseinen hyötysuhde on STH-hyötysuhde (Solar To Hydrogen), joka kuvaa vetyyn varastoituneen sähköenergian tuotannossa vapautuvan energia suhdetta auringon säteilemään energiaan [43]. STH-hyötysuhde on





Kuva 2.4: Auringon ASTM G173-03 referenssispektristä lasketut fotonivuontiheydet maanpinnalla ja avaruudessa kohtisuoraan aurinkoa kohden mitattuna sekä auringon teoreettinen spektri. Kuvaan on merkitty hematiitin vyöaukkoa (2,2 eV) vastaava aallonpituus 564 nm sekä tätä lyhyemillä aallonpituuksilla tulevien fotonien vuontiheys.

määritelty kaavalla [11, s. 9]

$$\text{STH} = \frac{\frac{n_{\text{H}_2}}{At} \cdot 237 \text{ kJ/mol}}{I_{\text{tot}}}, \quad (2.5)$$

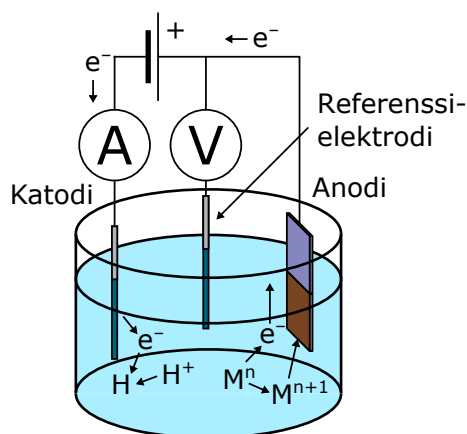
missä  $n_{\text{H}_2}$  on aurinkopaneelin, jonka pinta-ala on  $A$ , tuottama ainemäärä vetykaasua ajassa  $t$ ,  $I_{\text{tot}}$  on auringon kokonaisirradianssi ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) ja  $237 \text{ kJ/mol}$  on vetykaasun hyödynnettävissä oleva energiasisältö. Todellisuudessa hyötysuhde jää maksimia huomattavasti pienemmäksi, koska hematiitti ei absorboi kaikkia fotoneita eivätkä kaikki absorboituneet fotonit saa aikaan veden pilkkoutumisreaktiota.

### 3. SÄHKÖKEMIALLINEN KASVATUS JA HEMATIITIN MUODOSTUMINEN

Hematiittiohukkalvojen käyttäminen energiantuotantoon keinotekoisien fotosynteesin avulla edellyttää, että hematiittikalvot voidaan valmistaa edullisista materiaaleista ja että valmistusprosessi on riittävän yksinkertainen, edullinen ja helposti skaalattavissa isompaan mittakaavaan. Sähkökemiallinen kasvatus täyttää kaikki nämä kriteerit. Hematiittiohukkalvo voidaan valmistaa kasvattamalla sähkökemiallisesti rauta-okso-hydroksidi-kalvo ( $\text{FeOOH}$ ), joka voidaan muuntaa hematiitiksi lämmittämällä valmistettua kalvoa riittävän korkeassa lämpötilassa.

#### 3.1 Sähkökemiallisen kennon toimintaperiaate

Sähkökemiallinen kasvatus on elektrolyysin muoto, jossa elektrolyytissä kahden elektrodin välillä kulkeva sähkövirta saa aikaan hapettumis–pelkistymis-reaktion, jossa elektrolyytin sisältämät ionit muodostavat kiinteää ainetta toisen elektrodin pinnalle. Elektrodit ovat hyvin sähköä johtavaa ainetta, jolloin elektronien siirtäminen elektrodia pitkin on helpompaa. Elektronit eivät toimi varauksenkuljettajina elektrolyytissä, vaan sähköisesti varautuneet ionit liikkuvat elektrolyytissä mahdollistaen sähkövirran kulkemisen [65, s. 58]. Anodisessa kasvatuksessa työelektrodi toimii anodina ja vastaelektrodi katodina, jolloin elektrolyytin sisältämät metalli-ionit hapettuvat työelektrodilla muodostaen työelektrodin pinnalle kerrostuman. Tällöin vastaelektrodilla tapahtuu pelkistymisreaktio, jossa vastaavasti toiset elektrolyytin sisältämät ionit pelkistyvät. Vastaavasti katodisessa kasvatuksessa tilanne on päinvastoin ja katodi toimii työelektrodina, jonka pinnalla tapahtuvassa pelkistymisreaktiossa elektrodin pinnalle muodostuu kinteää ainetta. Kuvassa 3.1 on esitetty kolmen elektrodin sähkökemiallisen kennon toimintaperiaate anodisessa kasvatuksessa [4, s. 26] [65, s. 24]. Sähkökemialliseen kasvatukseen käytetään yleensä kennoa, jossa on kolme elektrodia:



Kuva 3.1: Sähkökemialliseen kasvatukseen käytettävän sähkökemiallisen kennon toimintaperiaate anodisen kasvatuksen tapauksessa

työelektrodi, vastaelektrodi sekä referenssielektrodi. Kennossa tapahtuvaa kemiallista reaktiota ylläpidetään jännite/virtalähteellä, joka ylläpitää potentiaalieroja työ ja vastaelektrodin välillä siten,

että työ ja referenssielektrodin välinen potentiaaliero pysyy haluttuna. Sähkökemiallisessa kasvatukseen käytetty sähkövirta kulkee työelektrodilta elektrolyytin läpi vastaelektrodille. Tämä virta mitataan vastaelektrodin ja virtalähteen välistä.

Sähkökemiallisessa kasvatuksessa ollaan kiinnostuneita työelektrodilla tapahtuvasta reaktiosta, jolloin potentiaaliero työelektrodin ja elektrolyytin rajapinnalla on olennainen. Jotta tämä potentiaaliero voidaan mitata tarkasti, käytetään sähkökemiallisessa kasvatuksessa kolmen elektrodin kennoa. Tällöin kennossa on referenssielektrodi, joka on sijoitettu lähelle työelektrodia. Referenssielektrodin läpi ei kulje sähkövirtaa, vaan sen ainoa tehtävä on mitata elektrolyytin ja työelektrodin välistä potentiaaliero. Kun sähkökemialliseen kasvatukseen käytetty sähkövirta kulkee työ ja vastaelektrodin välillä, aiheutuu elektrolyytin liuosvastuksesta jännitehäviö elektrodien väliseen potentiaalieroon sähkövirran kulkiessa elektrolyytin läpi [4, 27]. Käyttämällä kolmen elektrodin kennoa, voidaan jännitelähteen jännitettä säätää siten, että referenssielektrodin ja työelektrodin välinen potentiaaliero pysyy vakiona. Tällöin elektrolyytin jännitehäviö ei pääse vaikuttamaan työelektrodilla olevaan potentiaalieroon merkittävästi ja siten työelektrodilla tapahtuvaan reaktioon.

### 3.2 Referenssielektrodin potentiaali ja standardivetyelektrodit

Sähkökemiallisen reaktion potentiaalin absoluuttinen arvo on mahdollista mitata, mutta tämä on käytännössä todella hankalaa [58, s. 960]. Sähkökemiallisen reaktion potentiaali on helppo määrittää suhteessa toiseen sähkökemialliseen reaktioon. Tällöin sähkökemiallisen kennon kahden elektrodin välinen potentiaaliero on yhtä suuri kuin kennossa eri elektrodeilla tapahtuvien reaktioiden sähkökemiallisten potentiaalien ero [65, s. 5]. Tämän takia potentiaali ilmoitetaan yleensä suhteessa tunnetun reaktion potentiaaliin. Tämä potentiaali on yleensä vedyn hapettumis-pelkistymisreaktion [4, s. 50]



potentiaaliin, jonka arvoksi on valittu nolla. Koska vedyn käyttäminen referenssielektrodina on hankalaa, käytetään referenssielektrodin materiaalina yleensä jotain muuta materiaalia. Tällöin mitattu potentiaaliero ei ole suhteessa vetyelektrodin potentiaaliin. Jos referenssielektrodin materiaalin hapettumis-pelkistymisreaktion potentiaali tiedetään voidaan referenssielektrodilla mitatut potentiaalierot muuttaa suhteessa vetyelektrodiin. SHE (standard hydrogen electrode) on referenssielektrodi, jonka potentiaali on määritelty nolaksi kaikissa lämpötiloissa olosuhteissa, joissa vetykaasun ja vetyionin aktiivisuus on yksi [4, s. 50] [65, s. 82]. Tämä tarkoittaa olosuhteita, joissa vetykaasun osapaine on noin 1 bar ja vetyionien konsentraatio noin 1 mol/l, jolloin liuoksen pH on 0. Elektrolyysissä olosuhteet usein kuitenkin poikkeavat edellä mainitusta. RHE (reversible hydrogen electrode) on toinen referenssielektrodi, jonka potentiaali on määritelty nolaksi kaikissa lämpötiloissa pH:sta riippumatta.

Koska referenssielektrodin potentiaali suhteessa SHE-elektrodiin tunnetaan, voidaan mitatut potentiaalit muuttaa suhteessa SHE-elektrodiin kaavalla

$$E_{\text{SHE}} = E + E_{\text{ref}}, \quad (3.2)$$

missä  $E$  on mitattu potentiaali ja  $E_{\text{ref}}$  on referenssielektrodin materiaalin sähkökemiallinen potentiaali. Koska SHE-elektrodin potentiaali riippuu pH:sta ja RHE-elektrodin ei, täytyy pH:n vaikutus potentiaaliin kumota, kun potentiaali lasketaan suhteessa RHE-elektrodiin. Tällöin voidaan

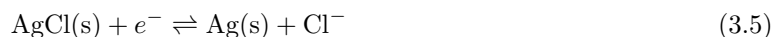
soveltaa Nernstin-yhtälöä [5, 615] [38, s. 5]

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln Q, \quad (3.3)$$

missä  $E$  on todellinen potentiaali,  $E_0$  on potentiaali standardiolosuhteissa,  $R$  on kaasuvakio (8,3144598 J/K/mol),  $T$  on lämpötila,  $z$  on reaktiossa siirtyvien elektronien määrä molekyyliä kohden,  $Q$  on tasapainovakio ja  $F$  on Faradayn-vakio, jonka arvo on 96485 C/mol. Soveltamalla Nernstin-yhtälöä reaktioyhtälöön (3.1), voidaan laskea SHE-elektrodin riippuvuus pH:sta yhtälöllä

$$E_{\text{RHE}} = E + E_{\text{ref}} + \ln 10 \frac{RT}{F} \text{pH}, \quad (3.4)$$

missä  $E_{\text{ref}}$  on referenssielektrodin potentiaali suhteessa SHE-elektrodiin. Referenssielektrodin sähkökemiallinen potentiaali suhteessa vetyelektrodiin riippuu lämpötilasta, jolloin on oleellista, että referenssielektrodina käytetään materiaalia, jonka sähkökemiallinen potentiaali tunnetaan käytetyssä lämpötilassa. Hopeakloridi-referenssielektrodi (Ag/AgCl) on yksi käytetyimmistä referenssielektrodeista. Ag/AgCl-referenssielektrodilla tapahtuva hapettumis-pelkistymis-reaktio on [44, s. 32]



Taulukossa 3.1 on esitetty Ag/AgCl-referenssielektrodin standardipotentiaalit  $E_{0,\text{ref}}$ . Standardiolosuhteissa  $\text{Cl}^-$ -ionien aktiivisuus on yksi. Ag/AgCl-referenssielektrodissa varsinainen elektrodi on

Taulukko 3.1: Ag/AgCl-referenssielektrodin standardipotentiaali eri lämpötiloissa [20, s. 655]

Lämpötila (°C)	$E_{0,\text{ref}}$ (V)
25	0,22233
60	0,1968
90	0,1699

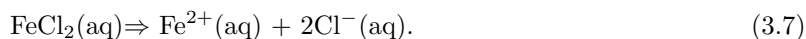
erotettu mitattavasta elektrolyytistä kalvolla, jonka sisäpuolella on täyte-elektrolyytti. Tällöin mitattavan elektrolyytin kloori-ionikonsentraatio ei vaikuta mittaustulokseen. Täyte-elektrolyyttinä käytetään kaliumkloridi-liuosta. Tällöin referenssielektrodin potentiaali suhteessa SHE-elektrodiin saadaan laskettua kaavalla

$$E_{\text{ref}} = E_{0,\text{ref}} - \frac{RT}{zF} \ln Q, \quad Q = \frac{a(\text{Ag})a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl})} \approx a(\text{Cl}^-) \approx m_c c(\text{Cl}^-), \quad (3.6)$$

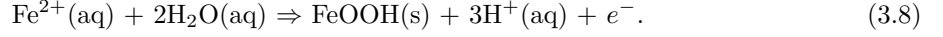
missä  $m_c$  on kloori-ionien aktiivisuuskertoimen ja  $c(\text{Cl}^-)$  konsentraatio. Kiinteiden aineiden aktiivisuudet  $a$  on oletettu 1:ksi. Taulukon 3.1 ja yhtälöiden (3.6) ja (3.4) avulla voidaan mitatut potentiaalit muuntaa potentiaaliksi suhteessa RHE-elektrodiin.

### 3.3 Sähkökemiallisessa kasvatuksessa tapahtuva hapettumis-pelkistymisreaktio

FeOOH:n sähkökemiallisen kasvatuksen lähtöaineena on tässä työssä käytetty rauta(II)kloridia, joka on liuenneena ionimuodossa elektrolyytissä



Käyttämällä anodista kasvatusta, voidaan  $\text{Fe}^{2+}$ -ionit hapettaa  $\text{Fe}^{3+}$ -ioneiksi työelektrodilla. Tällöin muodostuneet ionit reagoivat elektrolyytin kanssa muodostaen  $\text{FeOOH}$ :ta [17, s. 105,109] [63].



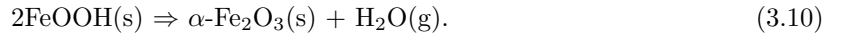
Hapettumisreaktiossa syntyneet  $\text{H}^+$ -ionit kulkeutuvat vastaelektrodille, missä ne pelkistyvät vetykaasuksi. Tarvittava potentiaali raudan hapettamiseksi  $\text{Fe}^{2+}$ :sta  $\text{Fe}^{3+}$ :ksi on standardi olosuhteissa  $-0,771$  V suhteessa SHE-elektrodiin [33, s. 8-23]. Tässä työssä sähkökemiallinen kasvatus ei tapahdu standardi olosuhteissa, joten tarvittava potentiaali saadaan laskettua Nernstin-yhtälöllä (3.3) [48, s. 2]

$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} , \quad (3.9)$$

missä  $E_{\text{red}}$  on todellinen pelkistymis-potentiaali,  $E_{\text{red}}^0$  on pelkistymis-potentiaali standardi olosuhteissa ja  $a_{\text{red}}$  ja  $a_{\text{ox}}$  ovat pelkistyneen ja hapettuneen muodon aktiivisuudet. Pienille konsentraatioille voidaan approksimoida, että  $a_{\text{red}} = c_{\text{red}}$ , missä  $c_{\text{red}}$  on  $\text{Fe}^{2+}$  konsentraatio. Hapettunut aine on kiinteässä muodossa ja sen aktiivisuuden voidaan olettaa olevan 1. Vastaelektrodilla tapahtuva vedyn pelkistymisreaktion potentiaali on nolla suhteessa RHE-elektrodiin, joten se ei vaikuta kennon potentiaaliin. Kennoon syötettävät jännitteen tulee olla riittävän suuri, jotta se kumoaa kennon aiheuttaman jännitteen ja pakottaa reaktion etenemään epäsuotuisaan suuntaan.

### 3.4 Sähkökemiallisesti kasvatetun kalvon paksuus ja kalvon muuttaminen hematiitiksi lämmittämällä

Sähkökemiallisesti kasvatetut  $\text{FeOOH}$ -kavot voidaan muuntaa hematiitiksi lämmittämällä



Tällöin  $\text{FeOOH}$ :sta poistuu vettä, jolloin jäljelle jää rautaa ja happea. Koska raudan hapetusluku on 3+ muodostuu raudasta ja hapest rauta(III)oksidia. Valmiin hematiittikalvon paksuutta voidaan arvioida kasvatuksessa siirtyneen sähkövarauksen avulla. Jokaista  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  molekyyliä kohti täytyy kahden  $\text{Fe}^{2+}$ -ionin hapettua. Sähkökemiallisessa kasvatuksessa muodostuneen kalvon paksuus saadaan laskettua kaavalla

$$d = \frac{M}{\rho F z} \frac{Q}{A_f} = (1,57\text{nm cm}^2/\text{mC}) \frac{Q}{A_f} , \quad (3.11)$$

missä  $M$  on hematiitin moolimassa,  $\rho$  on hematiitin tiheys,  $z$  on jokaista hematiittimolekyyliä kohden siirtynyt varaus ja  $A_f$  on muodostuneen kalvon pinta-ala. Hematiitin tiheys on  $5,250$  g/cm<sup>3</sup> [33, s. 4-152], molekyyli­massa  $159,687$  g/mol [33, s. 1-41] ja  $z$  on 2. Todellisuudessa jokainen siirtynyt elektroni ei saa aikaan  $\text{Fe}^{2+}$ -ionin hapettumista. Tällöin kalvon paksuuden yhtälöksi saadaan

$$d = \mu(1,57\text{nm cm}^2/\text{mC}) \frac{Q}{A_f} , \quad (3.12)$$

missä  $\mu$  on sähkökemiallisen kasvatuksen faradinen hyötysuhde. Valmistettu kalvo ei välttämättä ole täysin tiivis, minkä takia tiheys saattaa poiketa käytetystä arvosta.

### 3.5 Hematiitin pintatilojen passivointi ALD-kalvolla

Hematiittikalvon valmistuksessa kalvon pinnalle jää pieniä epäpuhtauksia ja pintavirheitä. Keinotekoisessa fotosynteesissä kalvoon osuva fotoni virittää kalvoon elektroni-aukko-parin. Pinnan virheet aiheuttavat tiloja, joihin aukot ja elektronit voivat rekombinoitua [59]. Tällöin valosähköisessä ilmiössä syntynyt elektroni ei pääse kalvon pinnalle aiheuttamaan haluttua veden pilkkomisreaktiota, vaan elektroni ja aukko yhdistyvät ennen tätä. Näiden pintatilojen toimintaa voidaan yrittää passivoida ohuella hematiitin pinnalle tehdyllä kalvolla, jolloin hematiitin kyky siirtää varaus elektrolyyttiin paranee. Kalvon tulee olla riittävän ohut, jotta kalvo ei estä valon pääsyä hematiittiin tai estä fotonien virittämien elektroniaukkojen pääsyä hematiitista elektrolyyttiin. Tähän tarkoitukseen sopivia materiaaleja voisivat olla alumiinioksidi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja titaanidioksidi  $\text{TiO}_2$  [32] [3].

Atomikerroskasvatus (ALD, atomic layer deposition) on menetelmä, jolla kyseinen kalvo voidaan kasvattaa. Atomikerroskasvatus suoritetaan tyhjiökammiossa, johon päästetään vuorotellen kahta kaasumaisessa olomuodossa olevaa lähtöainetta eli prekursoria. Prekursorit muodostavat kalvon ainoastaan reagoidessaan toistensa kanssa, jolloin kalvo kasvaa yhden molekyylikerroksen verran yhden syklin aikana [19]. Tämän ansiosta atomikerroskasvatuksella voidaan kasvattaa hyvin ohuita kalvoja, joiden paksuus on helposti hallittavissa [46, s. 3].

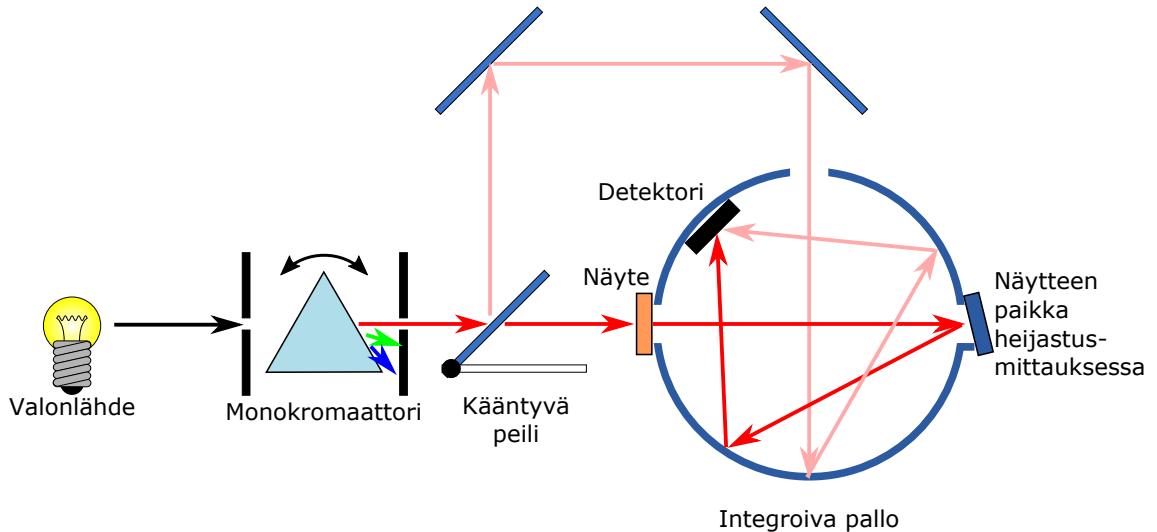
Atomikerroskasvatuksen jälkeen kasvatetun kalvon kiderakennetta pystytään muokkaamaan lämmittämällä. Tällöin ALD-kalvosta saadaan esimerkiksi stabiilimpi. Lämmittämisen aikana ALD-kalvo voi reagoida hematiitin kanssa, tai hematiitti voi segregoitua ALD-kalvon päälle, jonka vuoksi lämmitykseen käytettävä lämpötila tulee valita järkevästi.

## 4. SPEKTROFOTOMETRIA

Keinotekoisessa fotosynteesissä käytettävien materiaalien optiset ominaisuudet ovat ratkaisevassa roolissa. Varsinkin materiaalin kyky absorboida valoa maanpinnalle tulevan auringonvalon aallonpituuksilla on oleellinen keinotekoisien fotosynteesin hyötysuhteen kannalta. Spektrofotometria on menetelmä, jolla pystytään mittaamaan näytteen heijastavuus ja transmissio. Näistä suureista voidaan laskea tutkittavan näytteen absorbanssi ja materiaalin vaimenemisvakio. Vaimenemisvakioita voidaan käyttää optisen vyöaukon määrittämiseen [47].

### 4.1 Toimintaperiaate

Spektrofotometriassa mitataan näytteen transmissiota ja heijastavuutta ultravioletin, näkyvän valon ja infrapuna alueen aallonpituuksilla. Tähän tarkoitukseen käytetään monokromatisoitua valoa, jonka aallonpituutta muutetaan mittauksen aikana [56, s. 31]. Tällöin saadaan heijastus- ja transmissiospektrit aallonpituuden funktiona. Transmissiomittauksessa mitataan näytteen läpi kulkeeneen valon osuutta suhteessa näytteelle tulleeseen valoon [56, s. 90]. Heijastusmittauksessa mitataan vastaavasti heijastuneen valon määrää suhteessa näytteelle tulleeseen valoon [40]. Kuvassa 4.1 on esitetty yksinkertaistettu malli spektrofotometrin toiminnasta transmissiomittauksen aikana [41, s. 27] [40]. Spektrofotometrin pääkomponentit ovat valonlähde, monokromaattori, integroiva



Kuva 4.1: Spektrofotometrin toimintaperiaate transmissiomittauksessa

pallo ja valodetektori [39, s. 10]. Näiden komponenttien lisäksi spektrofotometrissä on valon kulua ohjaavia peilejä. Mittauksessa käytettävä valo tuotetaan joko halogeenilampulla tai deuteriumlampulla riippuen käytettävästä aallonpituudesta. Halogeenilamppua käytetään näkyvän valon ja infrapuna-alueen aallonpituuksilla ja deuterium-lamppua UV-alueella [41, s. 28]. Valonlähteeltä valo kulkee monokromaattorin läpi näytteelle. Monokromaattorilla valitaan näytteelle pääsevän valon aallonpituus, jota voidaan säätää portaattomasti [56, s. 31]. Näytteiden heijastus ja transmissio mitataan erillisillä mittauksilla. Näytteen paikka transmissiomittauksen aikana on ennen

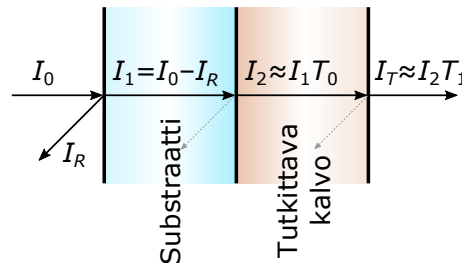
integroivaa palloa, jolloin näytteen läpi päässyt valo päättyy integroivan pallon sisälle. Integroivan pallon sisäpinta on heijastavaa materiaalia, jolloin palloon päätyneet valonsäteet heijastuvat pallon sisällä, kunnes päätyvät pallossa olevalle detektorille. Tällöin näytteen läpi epäsuoraan kulkenneet valonsäteet päätyvät lopulta detektorille, jolloin saadaan mitattua kokonaistransmissio. Heijastusmittauksessa näyte on asetettu integroivan pallon takareunaan. Valonsäde tulee näytteelle integroivan pallon halki. Näytteen läpi kulkevat valonsäteet poistuvat integroivasta pallosta, ja näytteestä heijastuvat valonsäteet jäävät integroivan pallon sisälle, jolloin saadaan mitattua kokonaisheijastus [40]. Transmissio sekä heijastusmittauksissa täytyy mitata myös referenssimittaus, jossa detektorille tulevan valon intensiteetti mitataan ilman näytettä. Tällöin jakamalla varsinaisen mittauksen intensiteetti referenssimittauksen intensiteetillä saadaan laskettua suhteelliset osuudet heijastuneelle ja transmittoituneelle valolle. Koska valon intensiteetti riippuu aallonpituudesta, ja koska valon lähteen intensiteetti saattaa vaihdella ajan suhteen, suoritetaan referenssimittaus jokaisen mitatun aallonpituuden välissä. Tätä tarkoitusta varten laitteistossa on kääntyvä peili, joka ohjaa valonsäteen integroivaan palloon siten, että valonsäde ei kulje näytteen kautta [39, s. 12]. Koska referenssimittaukseen käytetään samaa integroivaa palloa sekä detektoria, eivät niiden epätäydellisyydet vaikuta mittaukseen merkittävästi.

## 4.2 Valon absorbanssi ohutkalvossa

Absorbanssi kuvaa sähkömagneettisen säteilyn vaimenemista säteilyn kulkiessa aineen läpi. Absorbanssi  $A$  on määritelty kaavalla [56, s. 4]

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left( \frac{I_n(\lambda)}{I_{n-1}(\lambda)} \right), \quad (4.1)$$

missä  $I_{n-1}$  on valon intensiteetti ennen väliainetta ja  $I_n$  väliaineen jälkeen. Näyte koostuu lasi-substraatista ja sen pinnalle valmistetusta tutkittavasta kalvosta. Valon heijastuminen näytteen etupinnasta vaikeuttaa absorbanssin määrittämistä, minkä takia näytteet mitataan siten, että valo tulee näytteeseen substraatinpuoleiselta pinnalta ja poistuu näytteestä tutkittavan kalvon puolelta. Tällöin heijastuneen valon osuus vaihtelee vähemmän eri näytteiden välillä. Kuvassa 4.2 on esitetty valon eteneminen näytteessä mittauksen aikana. Laskun yksinkertaistamiseksi heijastuminen



Kuva 4.2: Valon eteneminen näytteen eri kerroksissa, kun valon heijastuminen substraatin ja mitattavan kalvon, sekä mitattavan kalvon ja ilman rajapinnalta on oletettu olemattomaksi (harmaat nuolet).

substraatin ja tutkittavan kalvon rajapinnasta sekä tutkittavan kalvon ja ilman rajapinnasta on oletettu pieneksi, eikä niitä ole huomioitu laskuissa. Substraatin absorbanssin tulee olla riittävän pieni, jotta mitattavan kalvon aiheuttama absorbanssi erottuu mittauksesta. Lisäksi kokonaisabsorbanssin tulee olla riittävän pieni, jotta detektorille päätyy mitattavan suuruinen määrä valoa. Todellisuudessa substraatti koostuu useammasta kerroksesta, mutta laskun kanalta voimme käsitellä substraattia yhtenä kerroksena. Substraatille tulevasta valon intensiteetistä  $I_0$  osa heijastuu,



jolloin substraattiin välittyneen valon intensiteetti  $I_1$  on

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) - I_R(\lambda), \quad (4.2)$$

missä  $I_R$  on heijastuneen osan intensiteetti. Tämän jälkeen valo kulkee substraatin läpi, jolloin osa valon intensiteetistä vaimenee. Valo vaimenee Beerin ja Lambertin lain mukaisesti [56, s. 4] [24, s. 128]

$$I_n(\lambda) = I_{n-1}(\lambda)e^{-a(\lambda)d}, \quad (4.3)$$

missä  $I_{n-1}$  on valon intensiteetti ennen väliainetta,  $I_n$  väliaineen jälkeen,  $d$  on väliaineen paksuus ja  $a$  on vaimenemisvakio. Tällöin valon intensiteetti  $I_2$  substraatin ja mitattavan kalvon rajapinnalla on

$$I_2(\lambda) = I_1(\lambda)e^{-a_0(\lambda)d_0} = (I_0(\lambda) - I_R(\lambda))e^{-a_0(\lambda)d_0}, \quad (4.4)$$

missä  $a_0$  ja  $d_0$  ovat substraatin vaimenemisvakio ja paksuus. Substraatin läpäistyään valo siirtyy mitattavaan kalvoon. Takaisinheijastuminen substraatin ja mitattavan kalvon rajapinnasta oletetaan olemattomaksi, jolloin kaikki substraatin läpi kulkenut valo päätyy mitattavaan kalvoon. Tämän jälkeen valo kulkee mitattavan kalvon läpi, jolloin valon intensiteetti vaimenee Beerin ja Lambertin lain mukaan. Tällöin valon intensiteetti  $I_T$  mitattavan kalvon ja ilman rajapinnalla on [56, s. 6]

$$I_T(\lambda) = I_2(\lambda)T_1(\lambda) = (I_0(\lambda) - I_R(\lambda))e^{-a_0(\lambda)d_0}e^{-a_1(\lambda)d_1}, \quad (4.5)$$

missä  $a_1$  ja  $d_1$  ovat mitattavan kalvon vaimenemisvakio ja paksuus. Valon heijastuminen rajapinnasta takaisin näytteeseen oletetaan pieneksi. Yhtälö voidaan esittää muodossa

$$-\ln\left(\frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda) - I_R(\lambda)}\right) = a_1(\lambda)d_1 + a_0(\lambda)d_0. \quad (4.6)$$

Koska näytteelle tulevan valon intensiteetti ei ole oleellinen, voidaan näytteen läpi kulkenut intensiteetti  $I_T$  ja näytteestä heijastunut intensiteetti  $I_R$  esittää suhteessa näytteelle tulevaan intensiteettiin

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (4.7)$$

missä  $R$  on näytteen heijastavuus ja  $T$  on transmissio. Tällöin yhtälöistä (4.6) ja (4.7) saadaan [25]

$$-\ln\left(\frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda)}\right) = a_1(\lambda)d_1 + a_0(\lambda)d_0. \quad (4.8)$$

Soveltamalla absorbanssin määritelmään (4.1) logaritmin kantaluvun vaihtosääntöä

$$\frac{\ln x}{\ln 10} = \log_{10} x, \quad (4.9)$$

ja sijoittamalla yhtälöön (4.1) intensiteetit  $I_1$  ja  $I_T$  ja käyttämällä yhtälöä (4.7), saadaan yhtälö (4.8) muotoon

$$A(\lambda) = -\log_{10}\left(\frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda)}\right) = -\frac{1}{\ln 10} \ln\left(\frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda)}\right) = \frac{a_1(\lambda)d_1 + a_0(\lambda)d_0}{\ln 10}, \quad (4.10)$$

Kerrosrakenteisen kalvon eri kerrosten absorbanssit voidaan laskea soveltamalla yhtälöä (4.1), jolloin

$$\begin{aligned} A(\lambda) &= A_0(\lambda) + A_1(\lambda), \\ A_0(\lambda) &= \frac{a_0(\lambda)d_0}{\ln 10} = -\log_{10} \left( \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda)} \right), \\ A_1(\lambda) &= \frac{a_1(\lambda)d_1}{\ln 10} = -\log_{10} \left( \frac{I_T(\lambda)}{I_2(\lambda)} \right), \end{aligned} \quad (4.11)$$

missä  $A_0$  ja  $A_1$  ovat substraatin ja mitattavan kalvon absorbanssit [56, s. 6]. Substraatin absorbanssi voidaan selvittää mittaamalla pelkän substraatin transmissio  $T_0$  ja heijastus  $R_0$ , jolloin substraatin absorbanssiksi saadaan

$$A_0(\lambda) = -\log_{10} \left( \frac{T_0(\lambda)}{1 - R_0(\lambda)} \right). \quad (4.12)$$

Tällöin mitattavan kalvon absorbanssi saadaan laskettua yhdistämällä kaavat (4.10), (4.11) ja (4.12)

$$A_1(\lambda) = \frac{a_1(\lambda)d_1}{\ln 10} = A(\lambda) - A_0(\lambda) = -\log_{10} \left( \frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \right) + \log_{10} \left( \frac{T_0(\lambda)}{1 - R_0(\lambda)} \right), \quad (4.13)$$

missä  $T$ ,  $R$ ,  $T_0$  ja  $R_0$  ovat spektrofotometrillä mitattavissa olevia suureita. Jos kalvon paksuus tiedetään, voidaan kalvon materiaalin vaimenemisvakio laskea.

### 4.3 Absorptioreuna ja optisen vyöaukon määrittäminen Tauc-analyysillä

Oikean kokoinen vyöaukko on keinotekoisien fotosynteesin hyötysuhteen kannalta oleellinen. Vyöaukko on puolijohdemateriaalin ominaisuus, joka kuvaa kuinka suuri energia tarvitaan viritämään elektroni valenssivyöltä johtavuusvyölle [47]. Fotoni voi viritää elektronin vyöaukon yli vain, jos fotonin energia on suurempi kuin vyöaukko. Fotonin viritäessä elektronin korkeammalle energiatasolle fotoni menettää energiansa ja absorboituu. Tästä johtuen puolijohde absorboi vain vähän valoa aallonpituuksilla, jotka ovat pidempiä kuin vyöaukon energiaa vastaavan fotonin aallonpituus. Tätä rajaa valon absorbanssissa kutsutaan absorptioreunaksi. Absorptioreunan paikasta voidaan laskea vyöaukon koko  $E_g$  kaavalla

$$E_g = E_p = hv = \frac{hc}{\lambda}, \quad (4.14)$$

missä  $E_p$  on fotonin energia,  $v$  ja  $\lambda$  on fotonin taajuus ja aallonpituus,  $h$  on Plankin vakio, jonka arvo on  $6,626 \cdot 10^{-34}$  m<sup>2</sup>kg/s ja  $c$  on valonnopeus, jonka arvo on 299792458 m/s. Transition tyyppi riippuu materiaalista. Jos valenssivyön ylimmältä energiatilalla olevan elektronin liikemäärä on sama kuin johtavuusvyön alimmalla tilalla olevan elektronin, niin vyöaukkoa kutsutaan suoraksi. Vastaavasti jos liikemäärä on erisuuri, on vyöaukko epäsuora [60, s. 17]. Tällöin epäsuorissa transitoissa valenssivyöltä johtavuusvyölle virittyneen elektronin liikemäärä muuttuu ja suorissa transitoissa liikemäärä pysyy muuttumattomana [45, s. 207].

Absorptioreunan muotoa voidaan approksimoida Tauc-yhtälöllä [55, s. 175] [13]

$$a(hv)hv \propto (hv - E_g)^r, \text{ kun } hv > E_g, \quad (4.15)$$

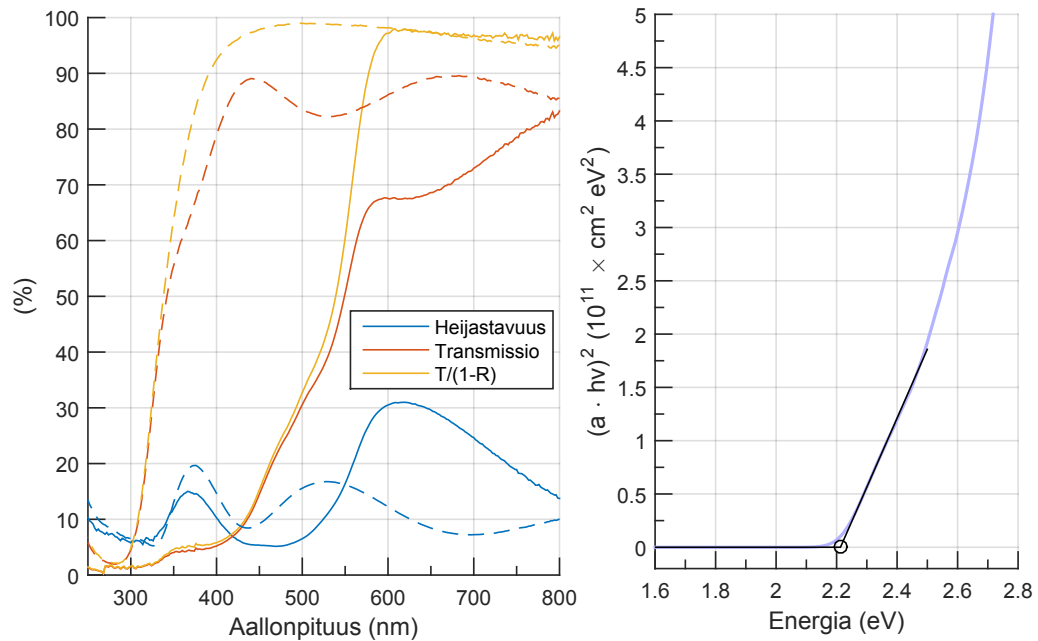
missä  $r$  on vakio, joka on eri suuri erityyppisille elektronin transitoille valenssivyöltä johtavuusvyölle. Transitoita on neljä erilaista, joiden  $r$ -arvot on esitetty taulukossa 4.1. Kielletyt transitiot

Taulukko 4.1: Tauc-kuvaajan  $r$ -arvoja [60, s. 18] [8]

Transitio	$r$
Suora sallittu	1/2
Epäsuora sallittu	2
Suora kielletty	3/2
Epäsuora kielletty	3

ovat hyvin epätodennäköisiä, ja jos sallitut transiitot ovat mahdollisia, eivät kielletyt transiitot vaikuta merkittävästi absorptioon [52, s. 178].

Spektrofotometrimittauksesta kaavalla (4.13) laskettu vaimenemisvakio voidaan esittää fotonin energian funktiona muuntamalla fotonin aallonpituus fotonin energiaksi käyttämällä yhtälöä (4.14). Tauc-kuvaajan avulla voidaan vyöaukon koko selvittää erityyppisille transiioille. Tauc-kuvaajassa x-akselilla on fotonin energia ja y-akselilla on  $(a(h\nu)hv)^{1/r}$ . Tällöin absorptioreuna on Tauc-kuvaajassa suora, joka leikkaa x-akselin vyöaukon energian kohdalla. Tämä edellyttää, että  $r$ -arvo on valittu oikein. Todellisuudessa absorptio ei ole nolla pienemmillä energioilla, jolloin on parempi sovittaa kuvaajaan toinen suora kuvaajan energia-alueelle, joka on pienempi kuin vyöaukko. Tällöin nämä kaksi suoraa leikkaavat vyöaukon energian kohdalla ja taustan vaikutus saadaan otettua huomioon [63]. Kuvassa 4.3 on esitetty esimerkki mittausdatasta ja Tauc-kuvaajasta. Ku-



Kuva 4.3: Vasemmanpuoleisessa kuvaajassa on esimerkki näytteen (yhteinäinen viiva) ja ITO-substraatin (katkoviiva) transmissiosta, heijastavuudesta, sekä korjatusta transmissiosta. Oikeanpuoleisessa kuvaajassa edellä mainituista suureista on tehty Tauc-analyysi.

vassa esitetyt tulokset ovat hematiittikalvosta. Saadusta tuloksesta on laskettu vaimenemisvakio käyttämällä kaavaa (4.13), josta on piirretty Tauc-kuvaaja käyttämällä  $r$ -arvoa, joka vastaa suoraa sallittua transiitiota. Tauc-kuvaajaan sovitettut suorat leikkaavat vyöaukon kohdalla (2,2 eV).

## 5. VALOSÄHKÖKEMIALLISET MITTAUSMENETELMÄT

Puolijohdekalvon valoaktiivisuus on yksi merkittävimpiä tekijöitä valosähkökemiallisessa veden pilkkomisessa. Tämän takia on tärkeää pystyä määrittämään puolijohdekalvon hyötysuhde, jolla se reagoi auringonvaloon. Tähän tarkoitukseen soveltuu valovirtamittaus, jossa mitataan puolijohdekalvon tuottamaa virtaa potentiaalipyyhkäisyä aikana, kun kalvoa valaistetaan auringonvalolla.

Impedanssispektroskopia on menetelmä, jota voidaan käyttää näytteen sähkökemiallisten ominaisuuksien määrittämiseen. Menetelmällä voidaan tutkia puolijohdekalvon kapasitanssia, resistanssia, varauksenkuljettajien tiheyttä sekä flat band -potentiaalia. Mittauksen aikana puolijohdekalvolle voidaan kohdistaa auringonvaloa, jolloin voidaan tutkia valon vaikutusta edellä mainittuihin suureisiin ja tutkia esimerkiksi pintatilan aiheuttamaa kapasitanssia.

### 5.1 Valovirtamittaus

Valovirtamittauksessa puolijohdekalvo on kontaktissa elektrolyytin kanssa ja puolijohdelelle kohdistetaan auringonvaloa. Valaisu aikaansaa sähkövirran syntymisen puolijohdekalvoon. Puolijohdekalvon läpi kulkeva sähkövirta mitataan potentiaalipyyhkäisyä aikana, jossa puolijohdekalvon ja elektrolyytin välille syötettävää tasajännitettä muutetaan hitaasti ajan kuluessa. Suorittamalla mittaus valossa ja pimeässä, saadaan mitattujen sähkövirtojen erotuksesta selville valovirta, eli valon näytteeseen aiheuttama sähkövirta ulkoisen potentiaalin funktiona. Valovirta voidaan määrittää suhteessa puolijohdekalvon pinta-alaan, joka tuottaa valovirtaa, jolloin saadaan laskettua valovirrantiheys  $J$ . Valovirtamittauksen koejärjestely on vastaava kuin impedanssispektroskopiasa ja on esitetty kappaleessa 5.2.

Valosähköisen hyötysuhteen määrittämiseen voidaan käyttää ABPE-hyötysuhdetta. ABPE-hyötysuhde (Applied Bias Phototon-to-current Efficiency) kuvaa puolijohdekalvon tuottamaa veden pilkkomiseen käytettävää sähkötehoa suhteessa kennoon syötettyyn valotehoon. ABPE-hyötysuhde saadaan laskettua kaavalla

$$\text{ABPE}(U_{\text{ex}}) = \frac{J(U_{\text{ex}})(1,23 \text{ V} - U_{\text{ex}})}{I} \quad (5.1)$$

missä 1,23 V on veden hapettumis—pelkistymispotentiaali,  $U_{\text{ex}}$  on kennoon syötetty ulkoinen potentiaali ja  $I$  on näytteelle kohdistetun valon irradianssi. [11, s. 14]. Tässä työssä ABPE-hyötysuhde on mitattu 3-elektrodikytkennällä. Tällöin mitattu hyötysuhde kuvaa valoanodin tehokkuutta hapettaa vesimolekyyli. Näin määritetty hyötysuhde ei suoraan vastaa PEC-kennon STH-tehokkuutta, eikä 2-elektrodikytkennällä mitattua ABPE-hyötysuhdetta, johon vaikuttaa lisäksi mm. katodilla tapahtuva reaktio [11, s. 14][43].

Valovirta-mittauksista saatua tulosta voidaan käyttää IPCE-hyötysuhteen määrittämiseen. IPCE-hyötysuhde (Incident Photon to Current Efficiency) kuvaa todennäköisyyttä, jolla fotoni, jonka aallonpituus on  $\lambda$ , saa aikaan elektronin siirtymisen, kun näytteen yli on ulkoinen potentiaaliero. IPCE-hyötysuhde saadaan laskettua kaavalla

$$\text{IPCE}(\lambda, U_{\text{ex}}) = \frac{N_{\text{e}}(\lambda, U_{\text{ex}})}{N_{\text{p}}(\lambda)}, \quad (5.2)$$

missä  $N_e$  on siirtyneiden elektronien määrä ja  $N_p$  on näytteelle osuneiden fotonien lukumäärä [11, s. 11]. Tällöin saadaan IPCE-hyötysuhde laskettua kaavalla

$$\text{IPCE}(\lambda, U_{\text{ex}}) = \frac{hc}{e} \frac{J(\lambda, U_{\text{ex}})}{\lambda I(\lambda, U_{\text{ex}})}, \quad (5.3)$$

missä  $h$  on Plankin vakio,  $c$  on valonnopeus,  $e$  on alkeisvaraus, IPCE-hyötysuhde on lähellä nollaa aallonpituuksilla, joiden fotonin energia ei riitä virittämään elektronia vyöaukon yli. Hyötysuhde nousee äkisti fotonin energian ylittäessä vyöaukon energian.

## 5.2 Impedanssispektroskopian toimintaperiaate

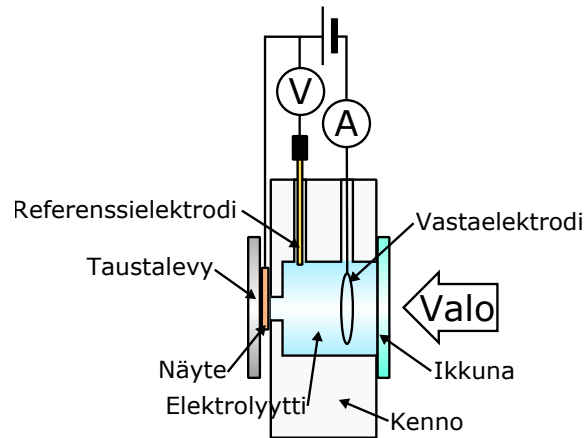
Impedanssispektrit mitataan puolijohdekalvon ollessa kosketuksissa elektrolyytin kanssa. Impedanssispektroskopiassa mitataan näytteen läpi kulkevaa sähkövirtaa  $I$  kun näytteelle syötetään ulkoinen jännite  $U_{\text{ex}}$  [35, s. 6]

$$U_{\text{ex}} = U_0 + U_{\text{ac}} \sin(\omega t), \quad (5.4)$$

missä  $U_0$  on vakio potentiaali,  $U_{\text{ac}}$  on vaihtovirran amplitudi,  $\omega$  vaihtovirran kulmataajuus ja  $t$  on aika. Koejärjestelyn impedanssi  $Z$  saadaan laskettua mitatusta virrasta kaavalla [35, s. 4]

$$Z(\omega) = \frac{U_{\text{ex}}(\omega)}{I(\omega)}. \quad (5.5)$$

Suureet  $Z$ ,  $U_{\text{ex}}$  ja  $I$  ovat kompleksilukuja, joiden itseisarvo kuvaa kyseisen suureen suuruutta, ja kompleksiluvun polaarikulma vaihetta. Impedanssin polaarikulma kuvaa vaihtovirran ja jännitteen vaihe-eroa [7, s. 4]. Impedanssispektri mitataan muuttamalla vaihtovirran kulmataajuutta mittauksen aikana. Impedanssispektrin mittaus suoritetaan useaan kertaan käyttämällä eri vakio potentiaaleja  $U_0$ . Mittauksesta saadaan tietoa puolijohdemateriaalin ja elektrodi-elektrolyytti-rajapinnan ominaisuuksista, kuten resistanssista, kapasitanssista ja varauksensiirto-ominaisuuksista. Mittaus suoritetaan kuvassa 5.1 esitettyssä valosähkökemiallisessa kennossa. Mittauksessa käytetään kolmea



Kuva 5.1: Valosähkökemiallisen kennon toimintaperiaate

elektrodiä, joista työelektrodina toimii näyte ja vastaelektrodina platinalanka. Näytteen potentiaali mitataan suhteessa referenssielektrodiin, ja näytteen läpi kulkeva virta mitataan vastaelektrodilta. Referenssielektrodilla mitattu potentiaali saadaan muutettua potentiaaliksi suhteessa RHE-elektrodiin käyttämällä kaavaa (3.4). Impedanssispektroskopiasta saatu data vaatii matemaattisen/fysikaalisen mallin, jonka avulla suuri määrä mittausdataa saadaan tulkittua. Tämä toteu-

tetaan ekvivalenttivirtapiireillä, jotka mallintavat näytteen aiheuttamaa impedanssia mittauksen aikana. Ekvivalenttivirtapiirien komponenteilla on fysikaalinen tulkinta.

### 5.3 Ekvivalenttivirtapiirin impedanssin laskeminen

Hematiitin sähköisiä ominaisuuksia mallinnetaan käyttämällä ekvivalenttivirtapiiriä, joka mallintaa näytteen impedanssia taajuuden funktiona. Tässä työssä ekvivalenttivirtapiireissä on käytetty komponentteina kondensaattoreita, vastuksia sekä vakiovaihe-elementtejä. Kondensaattorin impedanssi  $Z_C$  saadaan laskettua kondensaattorin kapasitanssista  $C$  kaavalla

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C}, \quad (5.6)$$

missä  $\omega$  on kondensaattorille tulevan vaihtovirran kulmataajuus. Vastuksen impedanssi  $Z_R$  on

$$Z_R = R, \quad (5.7)$$

missä  $R$  on vastuksen resistanssi [31, s. 46]. Vakiovaihe-elementin impedanssi  $Z_Q$  saadaan laskettua kaavalla

$$Z_Q = \frac{1}{Q\omega^\theta} e^{-\frac{\pi}{2}\theta i}, \quad (5.8)$$

missä  $Q$  on parametri, joka liittyy kapasitanssiin ja  $\theta$  on vakiovaihe eksponentti [35, s. 38]. Vakiovaihe-elementti kuvaa epätäydellistä kondensaattoria, jossa esiintyy varauksen vuotoa [31, s. 179]. Jos  $\theta = 1$ , vastaa vakiovaihe-elementti täydellistä kondensaattoria, ja jos  $\theta = 0$ , vastaa se vastusta. Ekvivalenttivirtapiiri koostuu useasta komponentista, minkä takia virtapiirin kokonaisimpedanssi pitää pystyä laskemaan. Sarjaan kytkettyjen komponenttien kokonaisimpedanssi saadaan laskettua kaavalla

$$Z_{\text{tot}} = Z_1 + Z_2. \quad (5.9)$$

Vastaavasti rinnan kytkettyjen komponenttien impedanssi saadaan laskettua kaavalla [35, s. 44]

$$\frac{1}{Z_{\text{tot}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}. \quad (5.10)$$

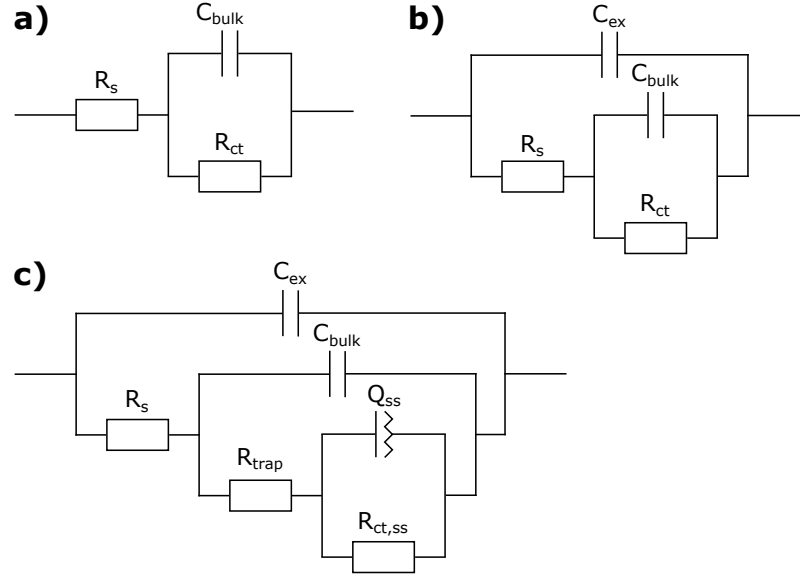
Ekvivalenttivirtapiiri sovitetaan mittaustietoon etsimällä virtapiirin komponenteille parametrit, jotka minimoivat suhteellisen virheen neliöiden summan

$$\min \left( \sum_{\omega=\omega_0}^{\omega_1} \left| \frac{Z_{\text{fit}}(p, \omega) - Z(\omega)}{Z_{\text{fit}}(p, \omega)} \right|^2 \right), \quad (5.11)$$

missä  $Z_{\text{fit}}$  on ekvivalenttivirtapiirin impedanssi vaihtovirran kulmataajuudella  $\omega$ ,  $p$  on ekvivalenttivirtapiirin komponenttien parametrit ja  $Z$  on mittauksesta saatu impedanssi kulmataajuudella  $\omega$ . Funktion minimoimiseen käytetään Trust-Region-algoritmia. Koska impedanssi on mitattu kulmataajuuden ja vakiopotentialin  $U_0$  funktiona, täytyy parametrit sovittaa eri potentiaaleissa mitattuihin tuloksiin erikseen. Koska vakiopotentialilla on suuri merkitys kaksoiskerroksen aiheuttamaan kapasitanssiin, saattavat sovitettavat parametrit poiketa toisistaan huomattavasti eri potentiaaleissa. Ekvivalenttivirtapiirin impedanssi saadaan laskettua soveltamalla kaavoja (5.6)–(5.10).

### 5.4 Hematiittivaloelektroodin mallintaminen ekvivalenttivirtapiireillä

Puolijohdekalvon mallintamiseen ekvivalenttivirtapiirillä käytettiin kolmea erilaista virtapiiriä, jotka on esitetty kuvassa 5.2. Virtapiirejä a ja b käytettiin näytteen mallintamiseen pimeässä ja vir-



Kuva 5.2: Ekvivalenttivirtapiirien kytkentäkaaviot

tapiiriä c valossa. Virtapiiri a on Randles-virtapiiri, joka on yksi yksinkertaisimmista virtapiirimalleista kuvamaan elektrodin ja elektrolyytin rajapintaa. Randles-virtapiirissä vastus  $R_s$  kuvaa elektrolyytin liuosvastusta, kondensaattori  $C_{bulk}$  kuvaa puolijohdekalvon ja elektrolyytin rajapinnan aiheuttamaa kapasitanssia ja vastus  $R_{ct}$  kuvaa näytteen pinnalla tapahtuvan sähkökemiallisen reaktion varauksensiirrosta aiheutunutta vastusta [7, s. 70]. Virtapiiri b on saatu lisäämällä virtapiiriin a kondensaattori  $C_{ex}$  kuvaamaan mittaussäätelyn aiheuttamaa kapasitanssia. Virtapiiri c mallintaa näytettä valossa. Erona virtapiiri b:hen virtapiiriin c on lisätty vakiovaihe-elementti  $Q_{ss}$  ja vastus  $R_{trap}$  kuvaamaan pintatilojen aiheuttamaa kapasitanssia ja vastusta [63][30]. Virtapiirien tuottama impedanssi-vaste saadaan laskettua kappaleessa 5.3 esitetyllä tavalla.

### 5.5 Mott–Schottky-analyysi

Impedanssispektroskopiolla voidaan tutkia puolijohdekalvon ominaisuuksia, kuten flat band -potentiaalia ja varauksenkuljettajien tiheyttä. Puolijohdekalvon ja elektrolyytin rajapinnalle muodostuu avaruusvarausalue, joka aiheuttaa kapasitanssia.

Rajapinnan kapasitanssia mallinnettu ekvivalenttivirtapiireissä kondensaattorilla  $C_{bulk}$ , joka sisältää .Tätä kapasitanssia voidaan mallintaa Mott–Schottky -yhtälöllä [7, s. 300]

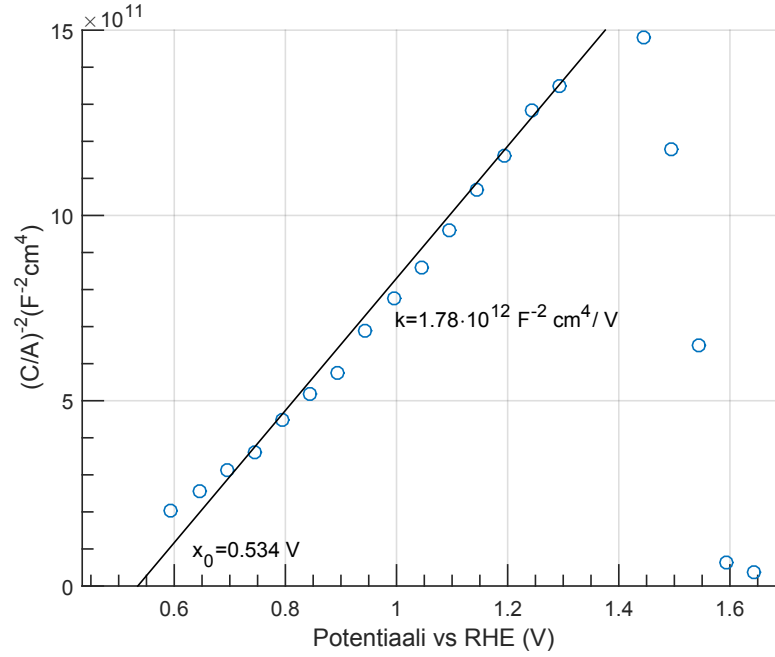
$$\left(\frac{C_{bulk}}{A_{bulk}}\right)^{-2} = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 N_D} \left(U_0 - U_{fb} - \frac{k_b T}{e}\right), \quad (5.12)$$

missä  $C_{bulk}$  ja  $A_{bulk}$  ovat puolijohdekalvon rajapinnan aiheuttama kapasitanssi ja pinta-ala,  $e$  on alkeisvaraus,  $\epsilon$  on puolijohdekalvon suhteellinen permittiivisyys,  $\epsilon_0$  on tyhjiön permittiivisyys, jonka arvo on  $8,854 \cdot 10^{-12} F/m$ ,  $N_D$  on varauksenkuljettajien tiheys,  $U_{fb}$  on puolijohdekalvon flat band -potentiaali,  $T$  on lämpötila ja  $k_b$  on Boltzmannin vakio. Piirtämällä kuvaaja, jossa y-akselilla on mittaustaan sovitetusta virtapiiristä laskettu  $(C_{bulk}/A_{bulk})^{-2}$  ja x-akselilla  $U_0$ , saadaan Mott–Schottky-kuvaaja. Kuvaajan tulisi muodostaa tällöin suora, jonka kulmakertoimesta saadaan laskettua va-

rauksenkuljettajien tiheys. Suoran ja x-akselin leikkauskohdasta saadaan selville näytteen flat band -potentiaali [5, s. 602]. Tällöin sovittamalla mittausdataan suora, saadaan varauksenkuljettajien tiheys ja flat band -potentiaali laskettua yhtälöillä [18]

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon c_1}, \quad U_{fb} = -\frac{c_0}{c_1} - \frac{k_b T}{e}, \quad (5.13)$$

missä  $c_1$  on sovitesuoran kulmakerroin ja  $c_0$  vakiotermi. Kuvassa 8.18 on esitetty esimerkki Mott-Schottky-kuvaajasta. Flat band -potentiaali ja varauksenkuljettajien tiheys saadaan laskettua ku-



Kuva 5.3: Mott-Schottky-kuvaaja

vassa esitetystä sovitesuorasta käyttämällä yhtälöä (5.13), kun hematiitin suhteellinen permittiivisyyden tiedetään olevan 32 [30].

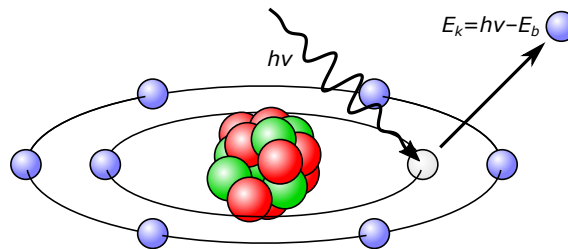


## 6. RÖNTGENVIRITTEINEN FOTOELEKTRONISPEKTROSKOPIA

Röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia (XPS) on menetelmä, jolla voidaan tutkia aineen elektronirakennetta, ja jota voidaan käyttää materiaalin atomikonsentraatioiden ja kemiallisten sidosten määrittämiseen. XPS on erittäin pintaherkkä menetelmä, jonka informaatioisyvyys on noin 5 nm, minkä takia se sopii ohutkalvojen tutkimiseen [37, s. 9]. Pienetkin eroavaisuudet hematiittikalvojen koostumuksessa tai pinnan rakenteessa voivat vaikuttaa merkittävästi kalvojen kykyyn pilkkoa vettä keinotekoisien fotosynteesin aikana. Tämän takia on tärkeää pystyä mittaamaan esimerkiksi hematiittikalvon pinnalla olevien epäpuhtauksien määrässä tapahtuvaa muutosta, kun näytteen valmistustapaan tehdään muutoksia. XPS on erinomainen menetelmä eri alkuaineiden ja kemiallisten tilojen tunnistamiseen, sekä atomikonsentraatioiden määrittämiseen.

### 6.1 Valosähköinen ilmiö ja Auger-prosessi

XPS-mittaus perustuu valosähköiseen ilmiöön. Valosähköisessä ilmiössä riittävän korkeaenerginen fotoni törmää atomissa olevaan elektroniin irrottaen sen atomista. Osa fotonin kuljettamasta energiasta kuluu elektronin irrottamiseen ja loput muuttuu elektronin kineettiseksi energiaksi [61, s. 48]. Energiaa, joka tarvitaan elektronin irrottamiseen, kutsutaan sidosenergiaksi  $E_b$ . Valosähköinen ilmiö on esitetty kuvassa 6.1. Elektronin irrotessa kiinteästä aineesta elektronin sidosenergia



Kuva 6.1: Valosähköinen ilmiö

$E_b$  voidaan laskea energian säilymislain perusteella käyttämällä kaavaa [61, s. 58]

$$E_b = h\nu - E_k - \phi, \quad (6.1)$$

missä  $\nu$  on fotonin taajuus,  $E_k$  on irronneen elektronin kineettinen energia näytteen pinnan ulkopuolella ja  $\phi$  on näytteen pinnan työfunktio. Pinnan työfunktio on pienin tarvittava energia siirtämään elektroni kiinteän aineen pinnalta tyhjiöön, mikä vastaa näytteen Fermi-tason ja vakuumitasen energioiden erotusta [26]. Työfunktio riippuu pinnan ominaisuuksista.

Koska atomin elektronit ovat kvantittuneilla energiatiloilla, on myös sidosenergia kvantittunut. Tämän seurauksena elektronien kineettisen energian jakaumaan muodostuu energia-alueita, joilla havaitaan huomattavasti enemmän elektroneja kuin muilla energioilla. Näitä piikkejä kutsutaan fotoelektronipiikeiksi. Fotoelektronipiikkien energia riippuu siitä, miltä kvanttitilalta ja mistä alkuaineesta elektroni on peräisin [37, s. 10]. Tällöin fotoelektroneista voidaan päätellä mitä alkuaineita

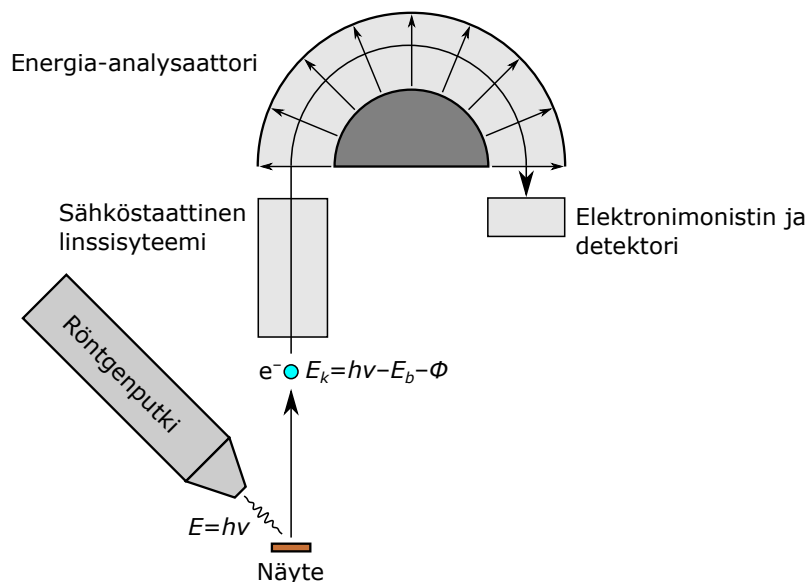
näytteessä on.

Fotoemission seurauksena atomiin jää elektroni-aukko. Tällöin elektroni ylemmältä energiatilalta putoaa alemmalle energiatilalle täyttäen elektroniaukon. Tässä relaksaatioprosessissa vapautuu energiaa, joka voi purkautua atomista kahdella eri tavalla. Ylimääräinen energia voi purkaantua fotonina tai atomi voi emittoida elektronin ylemmältä energiatilalta, jolloin ylimääräinen energia purkautuu elektronin liike-energiana. Tätä prosessia kutsutaan Auger-prosessiksi ja emittoitunutta elektronia Auger elektroniksi. Koska Auger elektronin kineettinen energia on peräisin relaksaatio-prosessista, ei elektronin kineettinen energia riipu virittävän säteilyn energiasta [9, s. 14].

Atomi, josta fotoelektroni on emittoitunut saattaa jäädä virittyneeseen tilaan, jolloin emittoituneen fotoelektronin kineettinen energia on pienempi. Tämän seurauksena mitatussa röntgenspektrissä näkyy pienempiä piikkejä matalammalla kineettisellä energialla varsinaisten fotoelektronipiikkien läheisyydessä. Näitä piikkejä kutsutaan shake-up-piikeiksi [37, s. 18].

## 6.2 Toimintaperiaate

XPS-mittaus suoritetaan hyvässä suurtyhjiössä, jotta emittoituneet elektronit eivät törmäilisi ilman molekyyliin kulkiessaan näytteeltä energia-analysaattorille, eivätkä täten menetä kineettistä energiaa. Kuvassa 6.2 on esitetty XPS-mittauslaitteiston toimintaperiaate [9, s. 118]. Elektro-



Kuva 6.2: Röntgenviritteisen fotoelektronispektroskopian toimintaperiaate

nien virittämiseen käytetään röntgensäteilyä, joka tuotetaan röntgenputkella. Röntgenputki tuottaa röntgensäteilyä törmäyttämällä elektroneja anodiin [9, s. 121]. Kiihdytettävät elektronit irtoavat kuumasta filamentista, jota lämmitetään sen läpi kulkevalla sähkövirralla. Anodin ja filamentin, joka toimii samalla katodina, välille syötetään suuri potentiaaliero, joka kiihdyttää irronneet elektronit. Elektronien pysähtyessä nopeasti syntyy jarrutussäteilyä. Jarrutussäteilyn lisäksi syntyy karakterista säteilyä. Elektronisuihkun irrottaessa elektroneja anodin materiaalista muodostuu anodin atomien elektronirakenteeseen aukkoja. Kun syntynyt aukko täyttyy korkeammalla energiatilalla olevalla elektronilla, purkautuu ylimääräinen energia röntgenfotonina [9, s. 121]. Röntgenfotonin energia riippuu elektronin alku- ja lopputilan energioiden erotuksesta. Säteilyspektriin muodostuu tällöin hyvin kapea ja voimakas piikki kyseisen energian kohdalle. Elektroniaukko voi syntyä eri energiatiloille ja elektroni, joka täyttää aukon, voi olla peräisin usealta eri energiatilalta. Tämän seurauksena usea eri transito on mahdollinen, jolloin röntgenspektriin syntyy useita

piikkejä eri energioille. Alumiini ja magnesium ovat kaksi käytetyintä anodimateriaalia, joiden piikeistä voimakkaimmat ovat  $K\alpha$ -piikit [37, s. 18].  $K\alpha$ -piikit syntyvät elektronin siirtyessä L-kuorelta K-kuorelle. Alumiinin  $K\alpha$  karakterisen piikin energia on 1486,6 eV ja magnesiumin 1253,6 eV [37, s. 29]. Koska virittävä röntgensäteily ei ole monokromaattista, esiintyy XPS-spektrissä niin sanottuja röntgensatelliitti-piikkejä, jotka esiintyvät varsinaista fotoelektronipiikkiä korkeammilla kineettisillä energioilla [37, s. 18].

Röntgenfotonien törmätessä näytteeseen irtoaa näytteestä elektroneja. Sähköstaattinen linssi-systeemi ohjaa lissisysteemiin tulleet elektronit energia-analysaattorille. Lisäksi linssisysteemissä on elektroneja hidastavia sähkökenttiä. Sähköstaattisen linssisysteemin jälkeen elektronit päätyvät energia-analysaattoriin [9, s. 132].

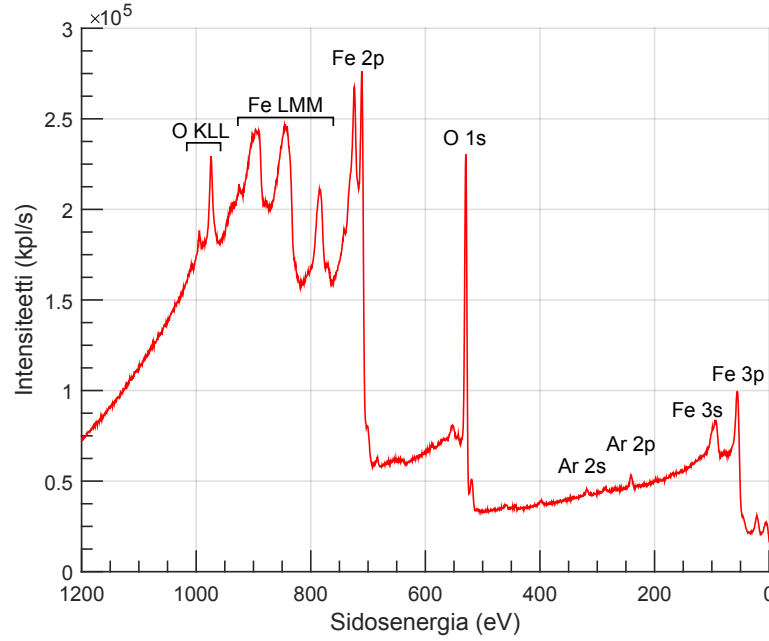
Puolipalloenergia-analysaattori koostuu kahdesta sisäkkäisestä puolipallosta, joiden välillä on potentiaaliero. Tällöin pallojen välillä on sähkökenttä, joka taivuttaa sinne tulevien elektronien liikerataa. Ainoastaan elektronit, joilla on tietty liike-energia, pääsevät kulkemaan energia-analysaattorin läpi [9, s. 129]. Tätä energiaa kutsutaan läpäisyenergiaksi. Elektronit, joiden kineettinen energia poikkeaa liikaa läpäisyenergiasta, eivät osu reikään, josta elektronit pääsevät analysaattorista detektorille. Energia-analysaattorin läpi kulkeneet elektronit päätyvät elektronimonistimeen ja detektoriin, jolla elektronien lukumäärä pystytään mittaamaan. Elektronien, jotka eivät ole sironneet epäelastisesti, liike-energiasta voidaan määrittää sidosenergia käyttämällä kaavaa (6.1), jossa työfunktion paikalla käytetään spektrometrin työfunktioita, joka kuvaa eroa näytteen Fermi-tason ja energia-analysaattorin vakuumitasen (Vacuum Level) energiassa. Spektrometrin työfunktio sisältää tällöin myös näytteen pinnan aiheuttaman työfunktion. Jos näyte on maadoitettu spektrometrin kanssa samaan potentiaaliin, spektrometrin työfunktion suuruus riippuu ainoastaan käytettävästä laitteistosta [61, s. 59].

XPS-spektri voidaan mitata käyttämällä kahta eri mittaustapaa. CAE-tilassa (Constant Analyser Energy) eli vakioläpäisyenergia-tilassa energia-analysaattorin puolipallojen välinen potentiaaliero pidetään vakiona. Tällöin liike-energia, jolla elektronit läpäisevät energia-analysaattorin, pysyy vakiona. Spektrin mittaamiseksi mitattavia elektroneja hidastetaan ennen energia-analysaattoria sähköstaattisessa linssisysteemissä olevalla sähkökentällä. Tällöin saadaan valittua, mitkä elektronit pääsevät energia-analysaattorin läpi detektorille. FRR-tilassa (Fixed Retarding Ratio) sekä puolipallojen välistä potentiaalieroä sekä hidastusjännitettä muutetaan XPS-spektrin mittaamiseksi [9, s. 134][61, s. 24].

Energia-analysaattori päästää läpi ainoastaan elektronit, joiden kineettinen energia on riittävän lähellä läpäisyenergiaa. Tämän energiakaistan leveys riippuu läpäisyenergiasta, jolloin eri läpäisyenergioilla mitatut intensiteetit eivät ole vertailukelpoisia keskenään, mikä vaikeuttaa atomikonsentraation laskemista [61, s. 68]. Tämän takia tarkkuusspektrit, joista atomiprosentit lasketaan, mitataan CAE-mittaustilassa, jolloin kyseiseltä ongelmalta vältytään [22, s. 43].

XPS-spektrissä esiintyy kohinaa, joka vaikeuttaa analyysia. Mittaustuloksen parantamiseksi suoritetaan useampi pyyhkäisy, eli spektrin mittausta suoritetaan useaan kertaan ja intensiteetistä lasketaan keskiarvo. Mittaustulosta voidaan parantaa myös käyttämällä hitaampaa pyyhkäisynopeutta, jolloin detektorille päätyy suurempi määrä elektroneja mitattavaa energia-aluetta kohti.

XPS-mittauksessa mitataan yleisspektrejä ja tarkkuusspektrejä. Yleisspektrin tarkoitus on mitata XPS-spektri suhteellisen nopeasti koko mittausalueelta ( $E_b = 1400-0$  eV). Tyypillisesti yleisspektrin mittaamiseen käytetään vain paria pyyhkäisyä. Kuvassa 6.3 on esitetty esimerkki mitatus- ta yleisspektristä. Kuvaan on merkitty hapen 1s- ja raudan 2p-, 3s- ja 3p-fotoelektronipiikit. Lisäksi yleisspektrissä näkyy raudan LMM- ja hapen KLL-Auger-piikit [37]. Yleisspektrin energioresoluutio on yleensä huonompi ja pyyhkäisynopeus nopeampi kuin tarkkuusspektreillä. Yleisspektristä voidaan tunnistaa eri alkuaineet ja mitattavat tarkkuusspektrit valikoida niiden mukaan. Tällöin



Kuva 6.3: FeOOH-kalvosta FRR-tilaa ja alumiini-anodia käyttämällä mitattu yleisspektri. Kalvon pintaa on sputteroitu argonilla epäpuhtauksien poistamiseksi.

tarkkuusspektrit voidaan mitata valikoidusti niiltä energia-alueilta, joista ollaan kiinnostuneita, jolloin mittaukseen tarvittava aika on lyhyempi.

### 6.3 Pintaherkkyys

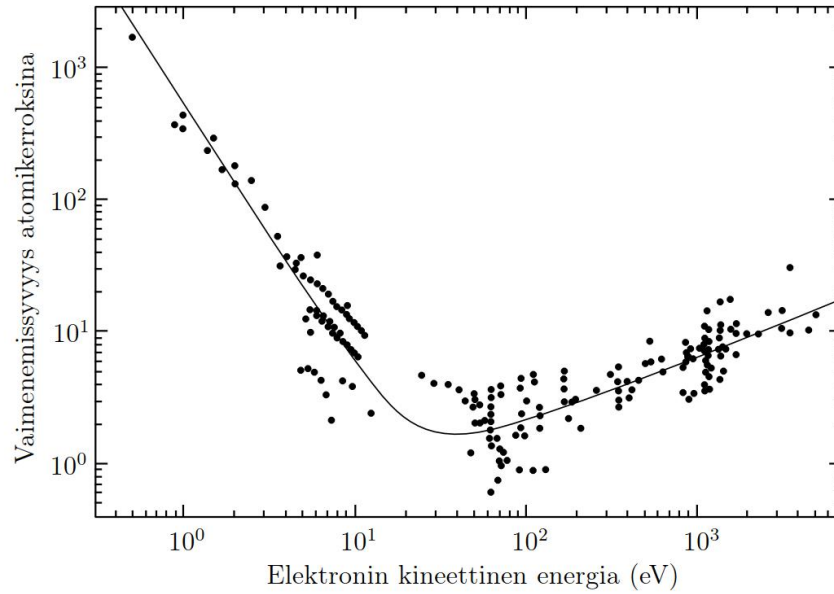
XPS on hyvin pintaherkkä menetelmä. Röntgensäteily, jolla fotoelektronit viritetään, tunkeutuu syvälle näytteeseen, mutta ainoastaan lähellä pintaa emittoituneet fotoelektronit pääsevät tunkeutumaan ulos näytteestä. Fotoelektronien intensiteetti  $I_0$  vaimenee näytteessä Beerin ja Lambertin lain mukaisesti [61, s. 65][9, s. 51]

$$I = I_0 e^{-x/\lambda_{\text{IMFP}}(E_k)}, \quad (6.2)$$

missä  $I$  on intensiteetti elektronin kuljettua matkan  $x$  ja  $\lambda_{\text{IMFP}}$  on elektronien epäelastinen vapaa matka (Inelastic Mean Free Path). Elektronit voivat sirota elastisesti joten elektronien kulkema matka pidempi, kuin etäisyys näytteen pinnalle [15]. Ero on kuitenkin vähäinen, jolloin vaimenemissyvyyden arvona voidaan käyttää suoraan IMFP-arvoa. Epäelastinen vapaamatka riippuu elektronin energiasta ja näytteen materiaalista. Kuvassa 6.4 on esitetty universaalikäyrä. Esimerkiksi hematiitille epäelastinen vapaamatka on TPP2M-kaavalla laskettuna 1,5 nm, kun elektronin kineettinen energia on 775 eV [54]. Alumiinioanodilla mitattuna edellä mainittu kineettinen energia vastaa raudan  $2p_{3/2}$  piikkiä. Homogeenisen näytteen pintakerroksesta peräisin olevan intensiteetin osuus voidaan laskea kaavalla [61, s. 65]

$$\frac{I_d}{I_{\text{tot}}} = 1 - e^{d/\lambda_{\text{IMFP}}(E_k)}, \quad (6.3)$$

missä  $I_{\text{tot}}$  on mitattu kokonaisintensiteetti ja  $I_d$  on intensiteetti, joka on peräisin pintakerroksesta, jonka paksuus on  $d$ . Tällöin pintakerroksen paksuus, josta saadaan 95 prosenttia intensiteetistä, on noin 5 nm. Pintaherkkyiden ansiosta XPS soveltuu hyvin ohutkalvojen tutkimiseen, koska tällöin



Kuva 6.4: Vaimenemisyys eri alkuaineille. Mukailtu lähteestä [50].

substraatti ei näy XPS-mittauksen tuloksissa noin 60 nm paksun hematiittihutkalvon alta.

#### 6.4 Atomiprosenttien laskeminen

Näytteen atomikonsentraatiot voidaan laskea XPS-spektristä fotoelektronipiikkien pinta-alasta. Piikin pinta-ala on suoraan riippuvainen kyseisen alkuaineen atomikonsentraatiosta näytteessä. Eri alkuaineilla ja transiatioilla on erisuuri todennäköisyys emittoida fotoelektroni [37, s. 10]. Tästä syystä täytyy piikin pinta-ala jakaa RSF-kertoimella (Relative Sensitivity Factor), joka kuvaa todennäköisyyttä, jolla kyseiseltä energiatilalta emittoituu fotoelektroni röntgensäteilyn vaikutuksesta. Atomikonsentraatio saadaan laskettua fotoelektronipiikkeihin sovitettujen piikkien pinta-alojen suhteesta. XPS-spektrissä on tausta, joka on peräisin epäelastisesti sironneista elektroneista [61, s. 64]. Tästä syystä ennen piikkien sovittamista, täytyy spektrille tehdä taustavähennys, joka useimmiten toteutetaan Shirley-taustavähennyksellä [9, s. 314]. Taustavähennyksen ja piikkien sovittamisen jälkeen atomikonsentraatiot saadaan laskettua kaavalla [37, s. 25]

$$C_i = \frac{A_i/\text{RSF}_i}{\sum A_k/\text{RSF}_k}, \quad (6.4)$$

missä  $C_i$  on alkuaineen  $i$  atomikonsentraatio,  $A_i$  on kyseisen alkuaineen fotoelektronipiikin pinta-ala ja  $\text{RSF}_i$  kyseisen piikin sensitiivisyyskerroin. Jakajassa on laskettu yhteen kaikki RSF-arvolla jaetut pinta-alat. Koska shake-up-piikit ovat lähtöisin samasta transitiosta, täytyy shake-up-piikkien pinta-alat laskea mukaan varsinaisen piikin pinta-alaan [37, s. 25].

Atomin muodostamat kemialliset sidokset vaikuttavat atomin elektronien energiatiloihin. Tämän seurauksena fotoelektronipiikkien sidosenergia muuttuu. Tätä energian muutosta kutsutaan kemialliseksi siirtymäksi. Kemiallisen siirtymän suuruudesta voidaan päätellä, mistä kemiallisista yhdisteistä näyte muodostuu [37, s. 23].

Tulosten analyysissä on syytä huomioida kerrosrakenteen vaikutus mittaustulokseen. Koska syväältä tuleva intensiteetti vaimenee enemmän, näkyvät näytteen pinnalle kertyneet epäpuhtaudet mittaustuloksissa selkeämmin kuin syvemmällä näytteessä olevat alkuaineet. Epäelastisesti siron-

neiden elektronien muodostaman taustan muodosta voidaan päätellä näytteen pinnan alkuaineiden syvyysjakauma [57].

## 6.5 Syvyysprofiili ja sputterointi

Näytteet koostuivat useista kerroksista: lasi, ITO, hematiitti/FeOOH sekä hematiitin pintakerroksesta, joka on reagoinut ilman kanssa. Lisäksi näytteen pinnalla saattaa olla epäpuhtauksia ilmakehästä tai valmistusprosessista. Näytteen valmistuksen aikana näytettä lämmitetään korkeissa lämpötiloissa, minkä seurauksena edellä mainitut kerrokset ovat saattaneet osittain sekoittua keskenään tai osa alkuaineista segregoitua pinnalle [9, s. 218]. Näiden ilmiöiden tutkimiseksi täytyy atomikonsentraatiot mitata näytteestä eri syvyyksiltä.

Sputterointi on menetelmä, jolla voidaan poistaa hyvin ohuita kerroksia materiaalia näytteen pinnalta [37, s. 27] ja täten jatkaa XPS-mittausta informaatioisyvyyttä syvemmälle. Atomikonsentraatiot saadaan mitattua eri syvyyksistä, kun sputteroidaan materiaalia pois ja mitataan XPS-spektrit vuorotellen [9, s. 77]. Sputterointi toteutetaan yleensä argon-ioneilla. Argon-atomeita ionisoidaan, minkä jälkeen argonionit kiihdytetään tarvittavaan nopeuteen sähkökentällä [9, s. 620]. Argonionit törmäävät näytteeseen poistaen pinnasta materiaalia hitaasti ja hallitusti. Sputterointi poistaa materiaalia lähes vakionopeudella, minkä seurauksena poistetun kerroksen paksuus riippuu lineaarisesti sputterointiajasta. Kun sputterointinopeus tunnetaan, voidaan sputterointiaika muuttaa sputterointisyvyudeksi.

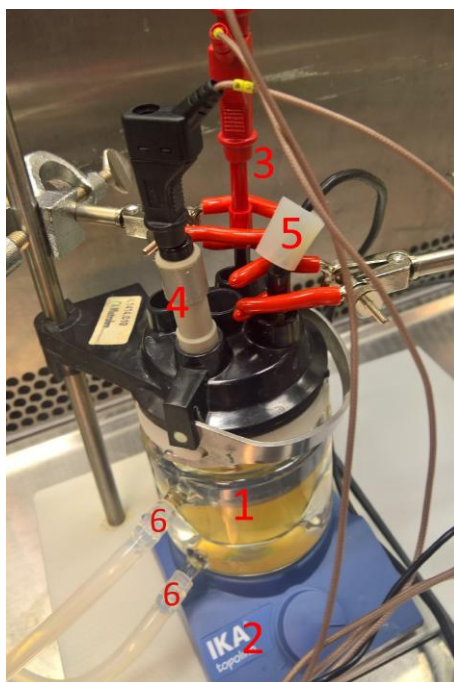
Sputterointi muuttaa pinnan rakennetta, sekä saattaa muuttaa alkuaineiden välisiä kemiallisia sidoksia. Esimerkiksi sputterointi argon-ioneilla voi pelkistää  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :a FeO:si, jonka seurauksena raudan 2p fotoelektronipiikki siirtyy matalammalle energialle [16]. Sputterointi saattaa myös poistaa tiettyjä alkuaineita näytteestä tehokkaammin. Tämän takia kemiallisten tilojen analysointi on parempi tehdä sputteroimattomasta näytteestä.

## 7. LAITTEISTOT JA MITTAUSTEN SUORITTAMINEN

Tässä kappaleessa on esitelty hematiittikalvojen sähkökemialliseen kasvattamiseen valmistamiseen ja tutkimiseen käytetyt laitteistot. Kokeet suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston foniikan laboratorion laitteistoilla. Käytetyt tutkimusmenetelmät ovat spektrofotometria, valosähkökemialliset mittaukset sekä röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia. Lisäksi näytteitä kuvannettiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla ja näytteille suoritettiin röntgendiffraktiomittaus. Hematiitin pintatilojen passivointiin käytettiin atomikerroskasvatuksella valmistettua titaanioksidikalvoa.

### 7.1 Näytteiden sähkökemialliseen kasvatukseen käytetty laitteisto ja kasvatuksen suorittaminen

Kuvassa 7.1 on esitetty sähkökemialliseen kasvatukseen käytetty laitteisto. Sähkökemiallinen kas-



Kuva 7.1: Sähkökemialliseen kasvatukseen käytetty laitteisto: 1) Kenno, 2) Magneettisekoitin, 3) Työelektrodi, 4) Vastaelektrodi, 5) Referenssielektrodi, 6) Vesikierron liittimet

vatus suoritettiin vesikierrolla lämmitetyssä kennossa. Kennon lämmittämiseen käytettiin Julabo ME vesikiertolämmitintä yhdessä Julabo F25 jäähdytysyksikön kanssa. Elektrolyytin sekoittamiseen käytettiin IKA Topolino magneettisekoitinta ja 8 mm magneettisauvaa. Referenssielektrodiina käytettiin Ag/AgCl-referenssielektrodiä (Harvard Apparatus, Leak-Free reference electrode 69-0023), jonka täyte-elektrolyyttinä oli 3 M KCl. Vastaelektrodina käytettiin platinatankoa, jonka elektrolyytin kanssa kosketuksissa olevan osan halkaisija oli 2 mm ja pituus 13 mm. Jännitelähteenä käytettiin Metrohm Autolabin valmistamaa Autolab PGSTAT101 -jännitelähdettä. Jännitelähteen ohjaamiseen käytettiin tietokonetta ja Nova 1.11 ohjelmistoa.

Näytteiden lämpökäsittelyyn käytettiin Carbolite Gero 30–3000 °C putkiuunia, jonka sisäli oli 650 mm pitkä, halkaisijaltaan 32 mm oleva lasiputki, jonka sisällä näytteitä lämmitettiin. Näytteiden siirtämiseen käytettiin posliinista polttolaivaa.

Hematiittikalvojen valmistamisen mallina käytettiin Zandin et al. 2015 julkaisemaa artikkelia [63]. Hematiittikalvojen valmistus aloitettiin puhdistamalla substraatteja 10 minuuttia ultraääni-pesurissa 99,5 V-% etanolissa. Kalvoja kasvatettiin indiumtinaoksidipinnoitettujen (ITO) borosilikaattilasilevyille (COC020E, 20 Ω/sq, Präzisions Glas & Optik), joiden mitat olivat 25 mm x 10 mm x 1,1 mm. Lisäksi muutama kalvo valmistettiin fluoritinaoksidi (FTO) pinnoitettujen substraattien päälle (TCO10-10, 10 ohm/sq, aluminoborosilicate, Solaronix SA). Ultraääni-pesun jälkeen substraatit huuhdeltiin etanolilla ja sen jälkeen ionivaihdetulla vedellä. Substraatit puhallettiin kuivaksi käyttämällä typpi-kaasua.

Seuraavaksi suoritettiin FeOOH:n sähkökemiallinen kasvatus kappaleessa 3.1 esitetyllä menetelmällä. Kennon lämpötila pidettiin 60 °C:ssa. Kennossa käytettiin elektrolyyttinä 0,01 M FeCl<sub>2</sub>-liuosta. Hapettumis-pelkistymis -reaktion potentiaali saadaan laskettua kaavalla (3.9). Hapettumispotentiaaliksi sähkökemiallisen kasvatuksen olosuhteissa ( $T = 60$  °C,  $a(\text{Fe}^{2+}) = 10$  mM) saadaan tällöin  $-0,903$  V vs RHE. Elektrolyytin tilavuus oli 50 ml. Liuos valmistettiin liuottamalla Sigma-Aldrichin 99,99 % kidevedellistä rauta(II)kloridia ionivaihdettuun veteen. Kidevedellisen rauta(II)kloridin moolimassa on 198,811 g/mol, jolloin tarvittava määrä rauta(II)kloridia on 1,98 g/l. Substraatti oli upotettuna elektrolyyttiin sähkökemiallisen kasvatuksen aikana 15 mm pituudelta. Substraatin sähköä johtava pinnoite oli kohti vastaelektrodia ja magneettisekoittaja aikaansaautua virtausta. Substraatti oli kiinnitettynä hauenleualla, jonka kautta substraatin sähköä johtava pinnoite oli yhteydessä jännitelähteeseen.

Kasvatus suoritettiin käyttämällä 1,2 V positiivista jännitettä suhteessa referenssielektrodiin. Referenssielektrodin potentiaali suhteessa RHE-elektrodiin saadaan laskettua kaavalla (3.6) ( $E_{0,\text{ref}} = 0,1968$  V,  $c(\text{Cl}^-) = 3$  M,  $m_c = 0,573$  1/M) [33, s. 5-98], jolloin referenssielektrodin potentiaaliksi saadaan 0,181 V vs SHE. Kasvatukseen käytetty potentiaali saadaan tällöin muutettua suhteessa RHE-elektrodiin käyttämällä kaavaa (3.4), jolloin  $E_{\text{RHE}} = 1,2$  V + 0,181 V + 0,0661 V · 5 = 1,71 V, kun elektrolyytin pH:si mitattiin 5.

Sähkökemiallisen kasvatuksen aikana mitattiin näytteen läpi kulkeva sähkövirta, josta integroitiin kasvatuksen aikana kulkenut kokonaissähkövaraus. Ohjelma katkaisi jännitteen automaattisesti, kun halutun suuruinen sähkövaraus oli kulkenut näytteen lävitse. Useita eripaksuisia näytteitä valmistettiin käyttämällä erisuuria kasvatusvarauksia. Käytetyt kasvatusvaraukset olivat 6,42–200 mC/cm<sup>2</sup>. Sähkökemiallisen kasvatuksen jälkeen näytteet nostettiin pois elektrolyytistä, huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja puhallettiin kuivaksi typpellä. Valmistettujen kalvojen pinta-ala mitattiin työntömitalla. Kun kasvatukseen käytetty sähkövaraus, kasvatuksen faradinen hyötysuhde (65 prosenttia) ja muodostuneen kalvon pinta-ala tiedetään, saadaan kalvon paksuus laskettua käyttämällä kaavalla (3.12). Kalvo on oletettu tiiviiksi.

Näytteitä lämmitettiin kasvatuksen jälkeen putkiuunissa FeOOH:n muuttamiseksi hematiitiksi. Näytteet asetettiin polttolaivaan FeOOH-kalvo ylöspäin, minkä jälkeen polttolaiva työnnettiin putkiuunissa olevan lasiputken sisälle, keskelle putkiuunia. Näytteille testattiin eri lämmitysajoja ja lämpötiloja. Käytetyt lämpötilat olivat 600, 650, 700, 725, 750, 775 ja 800 °C ja lämmitysajat 30 min, 2 h, 8 h ja 32 h. Näytteet lämmitettiin haluttuun lämpötilaan 5 °C/min lämmitysnopeudella. Tämän jälkeen näytteitä pidettiin vakio- $\text{lämpötilassa}$  haluttu aika. Näytteet jäähdytettiin takaisin huoneenlämpöön nopeudella 1 °C/min.

Kolme hematiittinäytettä (58 mC/cm<sup>2</sup>, 750 °C, 32 h) päällystettiin 0,5 nm paksulla titaanidioksidikalvolla, jonka kasvatus tehtiin atomikerroskasvatuslaitteistolla [23]. Lähtöaineina käytettiin tetradimetyyliaminotitaania (TDMAT) ja vesihöyryä. Kalvon kasvattamiseen käytettiin 15



TDMAT-H<sub>2</sub>O sykliä ja 200 °C lämpötilaa. Atomikeroskasvatuksen jälkeen kalvot laitettiin 400 °C:een putkiuuniin 45 minuutiksi.

## 7.2 Spektrofotometria

Spektrofotometriamittaukset suoritettiin Lambda 1050 UV/VIS/NIR Spectrometer (Perkin Elmer) -spektrofotometrillä. Kuvassa 7.2 on esitetty mittauksiin käytetty spektrofotometri. Spektro-



Kuva 7.2: Spektrofotometrimittauksiin käytetty Perkin Elmer Lambda 1050 -spektrofotometri

fotometrissä käytettiin Perkin Elmerin valmistamaa 150mm InGaAs Int. Sphere -moduulia, joka sisälsi integroivan pallon diffuusiheijastuksen ja transmission mittaamiseen.

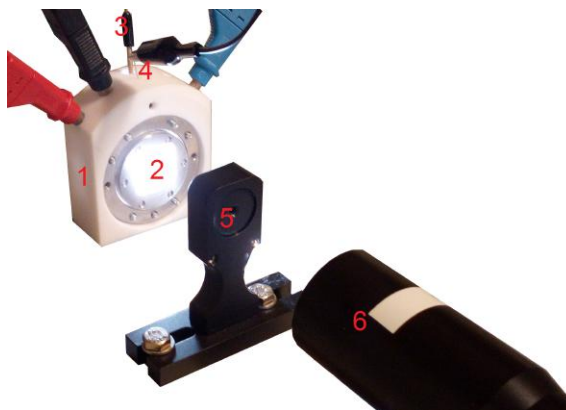
Spektrofotometrimittaus aloitettiin suorittamalla Baseline Correction -kalibrointimittaus, jonka jälkeen suoritettiin varsinaiset transmissio- ja heijastusmittaukset. Mitattava aallonpituusalue alkoi 800 nm:stä ja suoritettiin 2 nm askelilla 250 nm:iin saakka. Yli 319,2 nm aallonpituuksilla valonlähteenä käytettiin halogeenilamppua ja lyhyemmillä aallonpituuksilla deuterium-lamppua.

Transmissiomittauksia varten näyte kiinnitettiin integroivan pallon etureunassa olevaan aukkoon. Näyte, jonka mitat olivat 25 mm x 10 mm x 1,1 mm, kiinnitettiin 10 mm pitkistä reunoista toimistoteipillä integroivan pallon ulkopintaan. Näytteen pintaan kasvatettu kalvo oli kohti integroivaa palloa, eli valo saapui näytteelle substraatinpuoleiselta pinnalta ja poistui kasvatetun kalvon puoleiselta pinnalta. Näytteen 25 mm reuna oli pystysuorassa. Tämän jälkeen näytteelle suoritettiin transmissiomittaus.

Heijastusmittauksia varten näyte kiinnitettiin integroivan pallon takareunassa olevan aukon heijastavan tulpan tilalle. Näyte kiinnitettiin vastaavasti kuten transmissiomittauksissa siten, että valonsäde tulee integroivasta pallosta näytteen lasisubstraatin puoleiselle pinnalle ja läpi menevä valo poistuu kasvatetun kalvon puolelta. Heijastunut valo päättyy takaisin integroivaan palloon. Heijastusmittaukset suoritettiin käyttämällä samoja asetuksia kuin transmissionmittauksissa.

## 7.3 Valosähkökemiallisiin mittauksiin käytetty laitteisto ja mittausten suorittaminen

Valosähkökemiallisiin mittauksiin käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 7.3. Kuvassa esitetty PEC-kenno on valmistettu teflonista ja vastaa toimintaperiaatteeltaan kuvassa 5.1 esitettyä. Ag/AgCl-referenssielektrodina käytettiin Harvard Apparatus Leak-Free reference electrode 69-0023 Ag/AgCl-referenssielektrodia, jonka sähkökemiallinen potentiaali suhteessa SHE-elektrodiin on 0,242 V 25 °C:ssa. Vastaelektrodina toimi platinalangasta tehty silmukka. Jännite/virtalähteenä käytettiin FRA2 moduulilla varustettua Metrohm Autolab PGSTAT12 -laitetta, jota käytettiin myös jännitteen, virran ja impedanssin mittaamiseen. Laitetta ohjattiin Nova 1.11 -ohjelmistolla. Auringonvaloa simuloitiin mittauksen aikana käyttämällä Asahi Spectran valmistamaa HAL-C100-aurinkosimulaattoria. Auringonvalon intensiteetin säätämiseen käytettiin Asahi Spectran CS-30 -



Kuva 7.3: Valosähkökemiallisiin mittauksiin käytetty laitteisto: 1) PEC-kenno, 2) PEC-kennon ikkuna, 3) Referenssielektrodi, 4) Vastaelektrodi, 5) Suodatinpyörän teline ja 6) Aurinkosimulaattorin optiikka

-valomittaria. ICPE-mittauksissa aurinkosimulaattorin ja PEC-kennon välissä käytettiin 400–850 nm suodattimia. Suodattimet olivat Thorlabsin valmistamat FB400-40, FB450-40, FB500-40, FB550-40, FB600-40, FB650-40, FB700-40, FB750-40, FB800-40 ja FB850-40 band-pass-suodattimet, joiden transmission puoliarvonleveys on 40 nm. Suodattimien läpi kulkeneen valon intensiteetin mittaamiseen käytettiin Thorlabsin FDS1010-CAL fotodiodia ja PDA200C fotodiodivahvistinta.

Valosähkökemialliset mittaukset aloitettiin kalibroimalla aurinkosimulaattori vastaamaan yhden auringon kirkkautta käyttämällä aurinkosimulaattorille tarkoitettua kalibroitimittaria. Seuraavaksi näytteet kiinnitettiin PEC-kennoon. Näytteen ympäri, kohtaan, johon ei oltu kasvatettu hematiittia kiinnitettiin pala kupariteippiä. Tämän tarkoituksena on yhdistää sähköisesti lasisubstraatin sähköä johtava pinnoite PEC-kennon teräksiseen taustalevyyn. Näyte kiinnitettiin PEC-kennon takareunassa 6 mm halkaisijaltaan olevan reiän kohdalle siten, että hematiittikalvo peitti koko aukon. Näytteen ja kennon välissä käytettiin tiivisterengasta vedenpitävyyden varmistamiseksi. Tiivisterengaan sisähalkaisija oli 6 mm, jolloin näytteen valolle altistettu pinta-ala on  $0.2827 \text{ cm}^2$ . Virrantiheyden laskemisessa käytettiin kyseistä pinta-alaa. Näyte kiinnitettiin puristamalla näyte PEC-kennon ja teräksisen laipan väliin kuvassa 5.1 esitetyllä tavalla. Näytteeseen kiinnitetty kupariteippi on tällöin yhteydessä laippaan. PEC-kenno täytettiin 1 M NaOH:lla, jonka pH on 13,6. Mitattu potentiaali saadaan laskettua suhteessa RHE-elektrodiin kaavalla (3.4),  $E_{\text{RHE}} = E + 0,242 \text{ V} + 0,0592 \text{ V} \cdot 13.6 = E + 1,05 \text{ V}$ . Tämän jälkeen referenssielektrodi ja vastaelektrodi yhdistettiin hauenleuoilla Autolab PGSTAT12 -mittalaitteeseen. Näyte toimi mittauksessa työelektrodina ja oli liitetty mittalaitteeseen teräksisen laipan kautta.

Impedanssispektroskopia suoritettiin ensin pimeässä käyttämällä kaavassa (5.4) esitetyn vakio-potentiaalin arvoina  $-0,45$ – $+0,6 \text{ V}$  vs Ag/AgCl. Tämä tehtiin  $0,05 \text{ V}$  askeleissa. Impedanssispektrit mitattiin taajuusalueella  $1 \text{ Hz} - 10 \text{ kHz}$ . Spektri mitattiin 50 eri taajuudella käyttämällä logaritmista asteikkoa. Siniaallon amplitudina käytettiin  $0,01 \text{ V}$ . Kun impedanssispektri oli mitattu pimeässä, vastaava mittaus tehtiin valossa. Nova-ohjelmisto tallensi mitatut spektrit tekstitiedostoon, josta Matlab-ohjelma pystyy ne lukemaan. Impedanssispektreihin sovitettiin ekvivalenttivistapiirit käyttämällä liitteessä A esitettyä Matlab-funktiota.

Valovirtamittaukset mitattiin vastaavalla koejärjestelyllä. Näytteen läpi kulkeva virta mitattiin potentiaalipyöhkäisyn aikana. Potentiaalipyöhkäisy suoritettiin  $-0,45$ – $+0,6 \text{ V}$  jännitealueella käyttämällä  $0,00610 \text{ V}$  mittausväliä ja  $0,05 \text{ V/s}$  pyöhkäisy nopeutta. Valovirtamittaus suoritettiin kolme kertaa jokaiselle näytteelle. Ensimmäinen ja kolmas mittaus suoritettiin valossa ja keskim-

mäinen pimeässä.

IPCE-mittaus tehtiin vastaavalla tavalla kuin valovirtamittaus, mutta PEC-kennon ja aurinkosimulaattorin välissä käytettiin band-pass-suodattimia. Mittaus suoritettiin kymmenellä eri suodattimella, joden läpi kulkenut valon intensiteetti mitattiin ennen valovirtamittauksia sijoittamalla fotodioidi PEC-kennon tilalle.

#### 7.4 XPS-laitteisto ja mittaukset

Mittauksiin käytetty XPS-laitteisto koostuu latauskammioista, analyysikammioista, röntgenlähteestä, sputterointitykistä sekä energia-analysaattorista, elektronimonistimesta ja -detektorista. Käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 7.4. Energia-analysaattorina käytettiin VG Microtech, CLAM4



Kuva 7.4: XPS-mittauksiin käytetty laitteisto: 1) Energia-analysaattori, elektronimonistin ja elektronidetektor, 2) Analyysikammio, 3) Röntgenputki, 4) Latauskammio ja 5) Sähköstaattinen linsisysteemi

MCD LNo5 -energia-analysaattoria, joka sisältää myös elektronimonistimen, elektronidetektorin ja sekä sähköstaattisen linssisysteemin. Analyysi- ja latauskammion välillä on suljettava porttiventtiili. Latauskammiossa on siirtovarsi, johon näytteet kiinnitetään ja joka voidaan siirtää analyysikammioon näytteiden mittaamista varten. Lisäksi laitteiston tyhjiön ylläpitämiseen käytetään scroll-, turbo- ja ionipumppuja. Sputterointitykin valmistaja on Creekside Technologies. Sputteroinnin ajaksi tyhjiökammio paineistettiin argonilla vuotoventtiilillä.

XPS-mittauksia suoritettiin hematiittikalvoille ennen lämpökäsittelyä, lämpökäsittelyn jälkeen, sekä PEC-mittauksen jälkeen. Mitattavat näytteet kiinnitettiin ruostumattomasta teräksestä valmistettuun näytteenpitimeen. Näytteenpitimeen mahtui kerrallaan kuusi 25 mm x 10 mm x 1,1 mm näytettä. Näytteenpitimessä oli reunus, joka painoi näytteitä yläpuolelta. Näytteenpitimen reuna oli tällöin sähköisesti kontaktissa näytteen ITO-pinnoitteeseen ja näyte täten maadoitettu mittalaitteistoon mittauksen aikana. Näytteet ladattiin XPS-laitteiston latauskammion kautta. Latauksen yhteydessä latauskammio paineistettiin ilmanpaineeseen tyypellä ja latauskammion luukku avattiin, jonka jälkeen näytteenpidin kiinnitettiin hiiliteipillä XPS-laitteistossa olevaan siirtovarten. Latauskammion luukku suljettiin ja kammion annettiin pumppautua takaisin tyhjiöön yön yli.

Kaikissa mittauksissa analyysikammion paine oli pienempi kuin  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Elektronimonistimen jännite säädettiin 2,5 kV:iin. Röntgenlähteen anodina käytettiin alumiinianodia. Rönt-

genlähteelle käytettiin seuraavia asetuksia: filamenttivirta 4,4 A, emissiovirta 20 mA ja korkeajännite 14,6 kV. Tämän jälkeen latauskammion ja analyysikammion välissä oleva porttiventtiili avattiin ja siirtovarsi ja näytteet siirrettiin analyysikammioon mitattavaksi. Näyte siirrettiin siten, että mittauskohda oli keskellä näytettä. Tämän jälkeen suoritettiin yleisspektrin mittausta. Yleisspektrin mittaamiseen käytettiin FRR-tilaa, kahta pyyhkäisyä ja 0,1 s mittausaikaa mitattavaa energiaa kohden jokaisessa pyyhkäisyssä. Energia-askel oli  $-0,5$  eV ja mittaalue  $+1200$ – $-25$  eV sidosenergia-asteikolla. Yleisspektrissä olevat fotoelektronipiikit tunnistettiin käyttämällä Casa XPS -ohjelmistoa (versio 2.3.16 PR 1.6). Tämän jälkeen mitattiin tarkkuusspektrit siten, että vähintään yksi jokaisen näytteestä havaitun alkuaineen fotoelektronipiikeistä mitattiin. Tarkkuusspektrit mitattiin CAE-tilassa käyttämällä kymmentä pyyhkäisyä, 0,1 s mittausaikaa mitattavaa energiaa kohden jokaisessa pyyhkäisyssä ja  $-0,1$  eV energia-askelta. Saadut mittaustulokset analysoitiin ja mitattuihin tarkkuusspektreihin tehtiin taustanvähennys ja piikkien sovitus käyttämällä Casa XPS ohjelmaa.

Syvyysprofiilin mittaamista varten mitattavat näytteet ladattiin XPS-laitteistoon yksi kerrallaan. Näytettä mitattiin ja sputteroititiin vuorotellen, kunnes sputterointi oli läpäissyt hematiittikalvon ja XPS-mittauksessa näkyi runsas määrä ITO-pinnoitteen indiumia ja tinaa. XPS-mittaus tehtiin aikaisemmin esitetyllä tavalla. Sputterointi suoritettiin paineistamalla analyysikammio argonilla  $5,5 \cdot 10^{-5}$  mbar:in paineeseen ja käyttämällä sputterointitykissä 2,0 kV kiihdytysjännitettä. Käytetyt sputterointiajat olivat alkuun 1,2,3,4 ja 10 min. Tämän jälkeen käytettiin 20 min sputterointiaikaa, kunnes sputterointi läpäisi hematiittikalvon. Sputterointinopeuden kalibrointiin käytettiin  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -referenssiä, jonka sputterointinopeus kyseisillä asetuksilla oli 0,5 nm/min.

XPS-mittauksissa havaitut alkuaineet olivat hiili, happi, rauta, indium, tina ja titaani ( $\text{TiO}_2$ -päälystetyt näytteet). Lisäksi havaittiin pieniä määriä natriumia, klooria, argonia ja kalsiumia. Tarkkuusspektreihin tehtiin Shirley-taustanvähennys erikseen jokaiselle piikille.

Hiili on pääosin peräisin ilmakehän epäpuhtauksista. Hiiltä havaittiin kaikissa näytteissä. Hiilen 1s-piikissä havaittiin selvästi kaksi huippua, joista suuremmalla sidosenergialla oleva piikki on peräisin C–O-sidoksista ja toinen piikki peräisin C–C-sidoksista [2]. Tämän takia hiilen piikkiin sovitettiin kaksi komponenttia. Happi on peräisin hematiitista/ $\text{FeOOH}$ :sta, epäpuhtauksista, ITO:sta ja titaanidioksidista ( $\text{TiO}_2$ -päälystetyt näytteet). Hapen 1s-piikissä oli selvästi havaittavissa olkapää, jonka takia hapen 1s-piikin sovitus tehtiin kahdella komponentilla.

Rauta on peräisin hematiitista/ $\text{FeOOH}$ :sta. Raudan 2p-piikki on jakautunut kahtia spin-orbitaali-kytkennän vaikutuksesta  $2p_{3/2}$  ja  $2p_{1/2}$  -piikkeihin. Osalla raudan yhdisteistä havaitaan shake-up piikkejä.  $2p_{3/2}$ -piikillä havaittiin yksi shake-up-piikki ja  $2p_{1/2}$ -piikillä kaksi shake-up-piikkiä.  $2p_{3/2}$  ja  $2p_{1/2}$  piikit sovitettiin kahdella komponentilla ja jokainen shake-up-piikki yhdellä komponentilla. Tällöin sovittukseen käytettiin yhteensä seitsemää komponenttia. Tinan  $3p_{3/2}$ -piikki osui osittain päällekkäin raudan  $2p_{3/2}$ -piikin kanssa, mikä vaikeutti analyysin tekemistä. Tinan määrä oli kuitenkin paljon pienempi kuin raudan, minkä seurauksena tinan  $3p_{3/2}$ -piikin intensiteetti oli lähes olemattoman pieni verrattuna raudan  $2p_{3/2}$ -piikin intensiteettiin ja voitiin täten jättää huomioimatta analyysissä.

Indium ja tina ovat peräisin ITO-pinnoitteesta. Sovite tehtiin alkuaineiden 3d piikkeihin. Koska 3d piikki on jakautunut kahtia spin-orbitaali-kytkennän vuoksi, sovittukseen käytettiin kahta komponenttia, joista toinen sovitettiin  $3d_{5/2}$ -piikkiin ja toinen  $3d_{3/2}$ -piikkiin. Titaani on peräisin titaanidioksidipinnoitteesta ( $\text{TiO}_2$ -päälystetyt näytteet). Titaanin 2p piikki on jakautunut,  $2p_{3/2}$  ja  $2p_{1/2}$  -piikkeihin, jotka molemmat sovitettiin yhdellä komponentilla.

Muita alkuaineita havaittiin vain pieniä määriä. Kloori on peräisin sähkökemialliseen kasvatukseen käytettävästä rautakloridista. Natriumia esiintyy näytteissä, jotka on mitattu PEC-mittauksen jälkeen. Natrium on todennäköisesti peräisin PEC-mittauksissa elektrolyytinä käy-

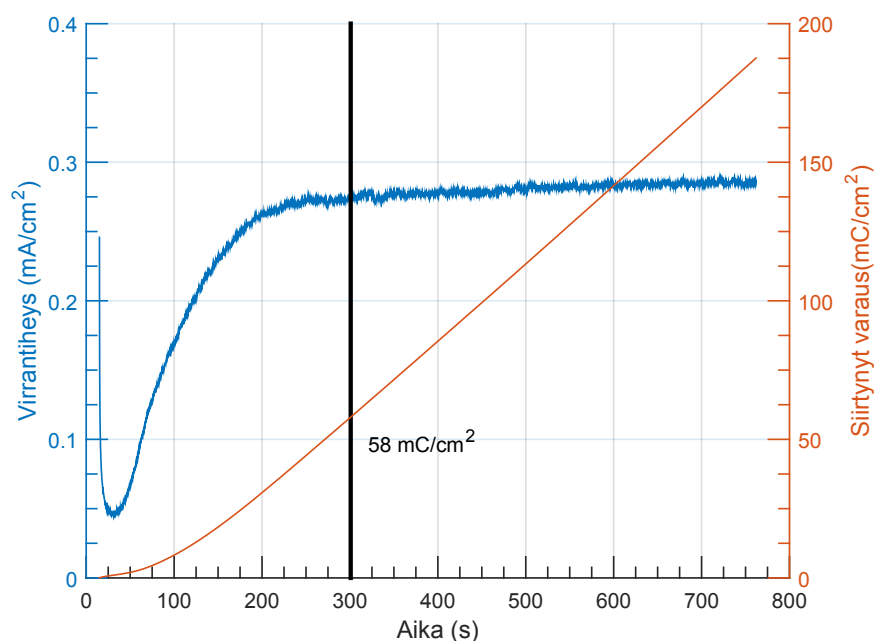
tetystä natriumhydroksidista. Argon sputteroinnista. Argonin piikkejä ei tästä syystä ole otettu mukaan atomikonsentraatioita laskettaessa. Pinnan atomikonsentraatiot laskettiin käyttämällä yhtälöä (6.4). RSF-arvoina käytettiin transitiokohtaisia sensitiivisyyskertoimia [49].

## 8. MITTAUSTULOKSET

Sähkökemiallisesti kasvatettujen hematiittikalvojen tuottamaa valovirtaa optimoitiin muuttamalla kalvon paksuutta sekä kasvatuksen jälkeistä lämpökäsittelyn kestoa ja lämpötilaa. Tässä kappaleessa on esitetty edellä mainittujen parametrien vaikutus hematiittikalvojen kemialliseen koostumukseen, absorbanssiin, vyöaukon suuruuteen sekä valoaktiivisuuteen käyttämällä röntgenvirteistä fotoelektronispektroskopiaa, spektrofotometriä sekä valovirtamittauksia. Näissä mittauksissa minua avusti TkK Eero Kaaja. Impedanssispektroskopiamenetelmällä suoritettiin Mott–Schottky analyysi sekä mitattiin kalvon pintatilan kapasitanssi. Lisäksi kalvoille suoritettiin pyyhkäiselektronimikroskopia sekä röntgendiffraktiomittaus. Röntgendiffraktiomittaukset suoritti DI Leo Hyvärinen Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laboratorion mittalaitteilla.

### 8.1 Sähkökemiallinen kasvatus

Sähkökemiallisen kasvatuksen aikana näytteiden läpi kulkenut virrantiheys sekä kasvatuksen aikana siirtynyt varaus mitattiin. Kuvassa 8.1 on esitetty sähkövirrantiheys sekä siirtynyt sähkövaraus ajan funktiona näytteelle, jonka kasvattamiseen käytettiin  $191 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarausta. Kuvasta



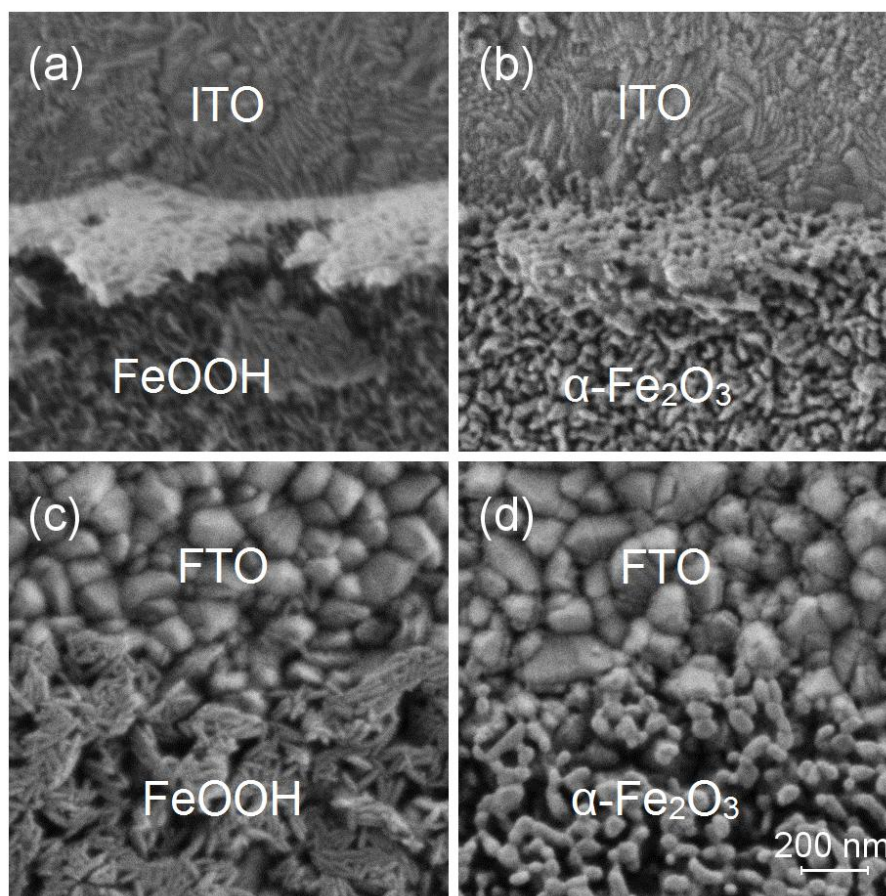
Kuva 8.1: Sähkövirta ja siirtynyt sähkövaraus sähkökemiallisen kasvatuksen aikana 1,2 V vakipotentialilla (vs Ag/AgCl-referenssielektrodi) 60 °C lämpötilassa ja 10 mM rauta(II)kloridiliuoksessa.

huomataan, että näytteen läpi kulkeva virta kasvaa sähkökemiallisen kasvatuksen aika, kunnes noin 200 s kohdalla virta vakiintuu. Hematiitti saattaa kasvaa saarekkeina, jolloin alueen, johon

hematiitti kasvaa, pinta-ala kasvaa, kunnes hematiitti peittää koko substraatin. Hematiitin peittäessä koko substraatin sähkövirta vakiintuu. Kuvaan 8.1 on merkitty varaustiheys  $58 \text{ mC/cm}^2$ , jolla on saavutettu paras valovirta lämpökäsittelyn jälkeen. Kyseinen varaustiheys saavutetaan sähkövirran tasaantumisen jälkeen.

## 8.2 Hematiittikalvon pinta- ja kiderakenteen määrittäminen ja substraatin vaikutus valovirtaan

Hematiittia kasvatettiin ITO- ja FTO-substraattien päälle  $64 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella SEM-mittauksia varten. Kuvassa 8.2 on esitetty SEM-kuvat kasvatetusta kalvosta ennen ja jälkeen lämmityksen. Kuvasta nähdään, että FTO:n pintarakenne on paljon epätasaisempi kuin ITO:n.



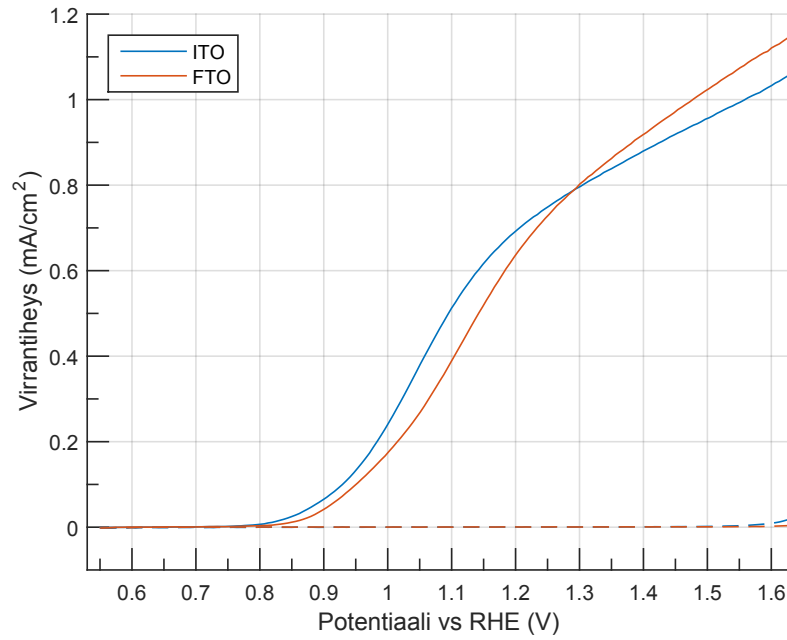
Kuva 8.2: SEM-kuvat ITO ja FTO-substraatin päälle  $64 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella kasvatetun kalvon reunasta ennen (a ja c) ja jälkeen (b ja d) 2 h lämmityksen  $750^\circ\text{C}$ :ssa

Myös hematin pintarakenteen havaittiin olevan epätasaisempi FTO:n päällä. FeOOH muodostaa neulasmaisen rakenteen molempien substraattien päällä. Lämmityksen aikana (2 h,  $750^\circ\text{C}$ ), kun FeOOH muuttuu hematiitiksi, rakenne muuttuu mesohuokoiseksi [53]. Käytetty lämpötila on perusteltu kappaleessa 8.3. Kummankaan substraatin SEM-kuva ei muutu merkittävästi lämmityksen aikana. Kasvatukseen käytetty  $64 \text{ mC/cm}^2$  sähkövaraus on riittävän suuri, jotta substraatti ei näy SEM-kuvissa hematiitin alta. Hematiittin rakenne kauempana reunasta oli vastaava kuin lähellä reunaa. Hematiittikalvo oli kauttaaltaan tasalaatuinen.

Kuvassa 8.3 on esitetty ITO ja FTO-substraateille  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella kasvatettujen 32 h  $750^\circ\text{C}$ :ssa lämmitettyjen näytteiden tuottama virta potentiaalipyyhkäisyjen aikana (IV-



mittaus) valossa (1 sun) ja pimeässä. Näytteet tuottavat lähes toisiaan vastaavat IV-kuvaajat sekä

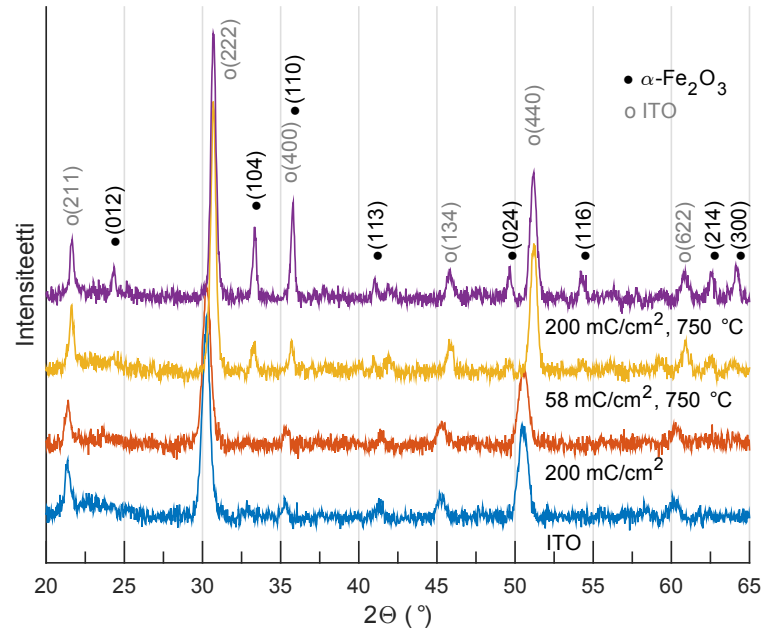


Kuva 8.3: ITO- ja FTO-substraateille  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella kasvatettujen näytteiden, joita on lämmitetty 32 h  $750^\circ\text{C}$ :ssa, IV-mittaus valossa (yhtenäinen viiva) ja pimeässä (katkoviiva) 1 M NaOH-liuoksessa.

valossa että pimeässä. Molemmat näytteet alkavat tuottaa valovirtaa  $0,8 \text{ V}$  vs RHE potentiaalissa ja saavuttavat  $0,8 \text{ mA/cm}^2$  valovirran  $1,3 \text{ V}$  kohdalla. Kummankin näytteen pimeävirta on lähes nolla, mikä tarkoittaa, että näyte toimii eristeenä pimeässä.  $1,6 \text{ V}$  kohdalla näyte alkaa kuitenkin johtamaan sähköä.

Sähkökemiallisesti kasvatetun FeOOH/hematiittikalvon kiderakennetta tutkittiin röntgendiffraktiomittauksella ennen ja jälkeen lämmitystä. Kuvassa 8.4 on esitetty XRD-mittauksen tulokset kahdelle eripaksuiselle hematiittikalvolle 32 h lämmityksen  $750^\circ\text{C}$ :ssa jälkeen sekä ITO-substraatille ja lämmittämättömälle FeOOH-kalvolle.



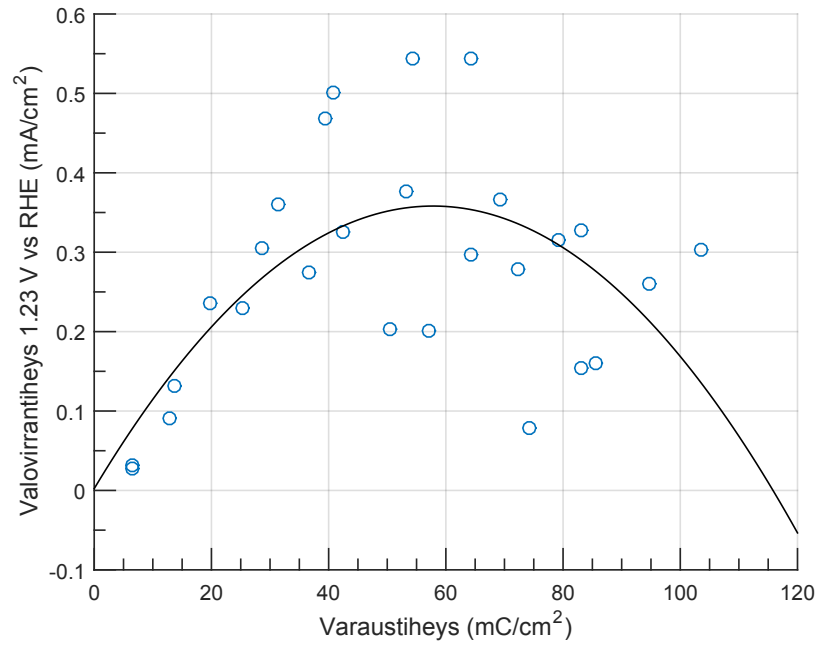


Kuva 8.4: Diffraktogrammi ITO-substraatista, ITO-substraatin päälle  $200 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella kasvatetusta  $\text{FeOOH}$  kalvosta sekä  $58$  ja  $200 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella kasvatetuista hematiittikalvoista, joita oli lämmitetty  $32 \text{ h}$   $750^\circ\text{C}$ :ssa. ITO-pinnoitteen diffraktiopiikit on merkitty harmaalla ja hematiitin mustalla.

Kuvaajasta nähdään, että hematiitin piikkejä ei ole havaittavissa ennen lämmitystä, mistä voidaan päätellä hematiitin muodostuvan vasta lämmityksessä. Kuten oletettavaa, paksummassa näytteenä hematiitin piikit näkyvät selkeämmin. ITO-substraatin ja ennen lämmitystä mitatun näytteen XRD-kuvaajissa havaitaan samat piikit. Koska  $\text{FeOOH}$ :sta ei näkynyt XRD-piikkejä, on se todennäköisesti amorfista. Lämmitetyt näytteet ovat taipuneet lämmityksen aikana. Tämän seurauksena mittauspisteen etäisyys laitteistosta muuttuu, jonka seurauksena mitattujen piikkien paikat siirtyvät.

### 8.3 Kalvon paksuuden, lämmitysjan ja lämpötilan optimointi

Kalvon paksuuden sekä lämmitysjan ja lämpötilan vaikutusta hematiittikalvojen tuottamaan virtaan tutkittiin IV-mittauksella. Kuvassa 8.5 on esitetty eripaksuisten hematiittikalvojen tuottamat valovirrat. Näytteitä on lämmitetty uunissa  $750^\circ\text{C}$ :ssa  $2$  tunnin ajan.

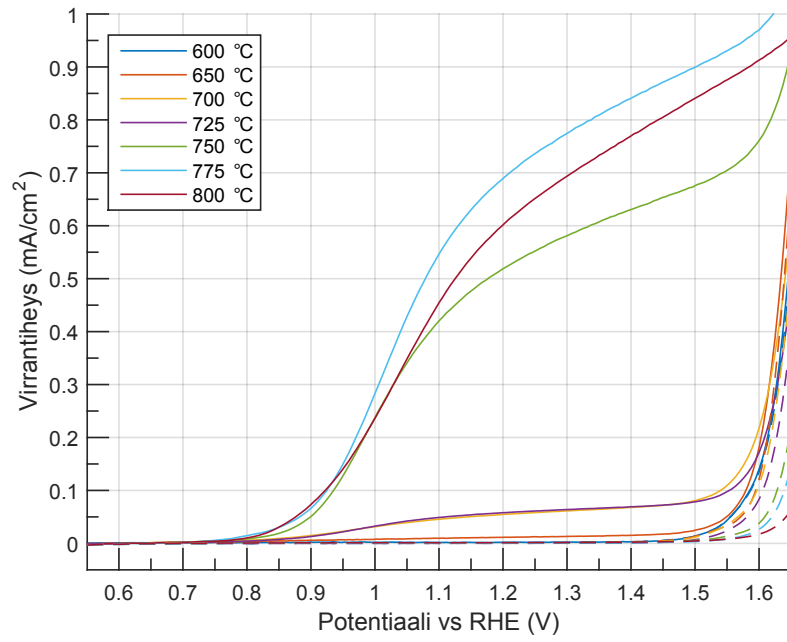


Kuva 8.5: Valovirta yhden auringon valaisuteholla ja 1,23 V vs RHE bias-jännitteellä eri sähkövaraauksilla kasvatetuille näytteille, joita oli lämmitetty 750 °C:ssa 2 h sekä soviteparaabeli maksimikohdan selvittämiseksi

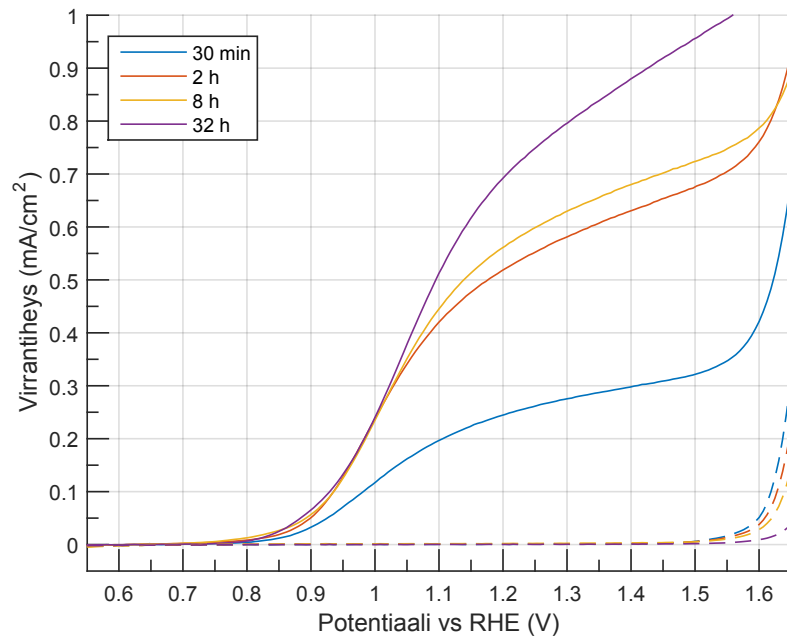
Näytteiden tuottamassa valovirrassa on paljon vaihtelua. Vaihtelua on huomattavasti vähemmän alle 40 mC/cm<sup>2</sup> varaauksilla kasvatetuilla näytteillä. Ohuiden kalvojen toistettavuuden voidaan tällöin olettaa paremmaksi. Mittaustulokseen on sovitettu paraabeli, jonka huipun kohdasta on määritetty varaustiheys, joka tuottaa parhaimman valovirran. Saatu tulos on suunnilleen sama kuin varaustiheys, jolla kasvatettiin parhaimman valovirran tuottanut näyte (54 mC/cm<sup>2</sup>).

Käyttämällä 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarausta kasvatettiin näytteitä, joille tehtiin kahden tunnin lämmitykset eri lämpötiloissa. Näytteille valossa (1 sun) ja pimeässä suoritettun IV-mittauksen tulokset on esitetty kuvassa 8.6. Kuvasta huomataan, että kaikkien näytteiden, jotka lämmitettiin alle 750 °C lämpötilassa, valovirta on lähes olematon (<0,1 mA/cm<sup>2</sup>). Kaikki 750 °C tai sitä korkeammassa lämpötilassa lämmitetyt näytteet tuottivat valovirtaa enemmän kuin 0,5 mA/cm<sup>2</sup> 1,23 V vs RHE bias-jännitteellä. Käytetty lämpötila ei vaikuttanut potentiaaliin, jossa hematiittikalvot alkavat tuottaa valovirtaa. Koska substraattit taipuvat korkeassa lämpötilassa enemmän, mikä vaikeuttaa muiden mittauksien tekemistä, valittiin jatkossa käytettäväksi lämpötilaksi 750 °C.

Kuvassa 8.7 on esitetty 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarauksella kasvatettujen näytteiden IV-mittauksen tulokset valossa (1 sun ja pimeässä) hematiittikalvoille, joita on lämmitetty eri aika 750 °C:ssa.



Kuva 8.6: IV-mittaus 1 M NaOH-liuoksessa valossa (yhtenäinen viiva) ja pimeässä (katkoviiva) hematiittikalvoille, jotka on kasvatettu  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella ja joita on lämmitetty 2 h eri lämpötiloissa

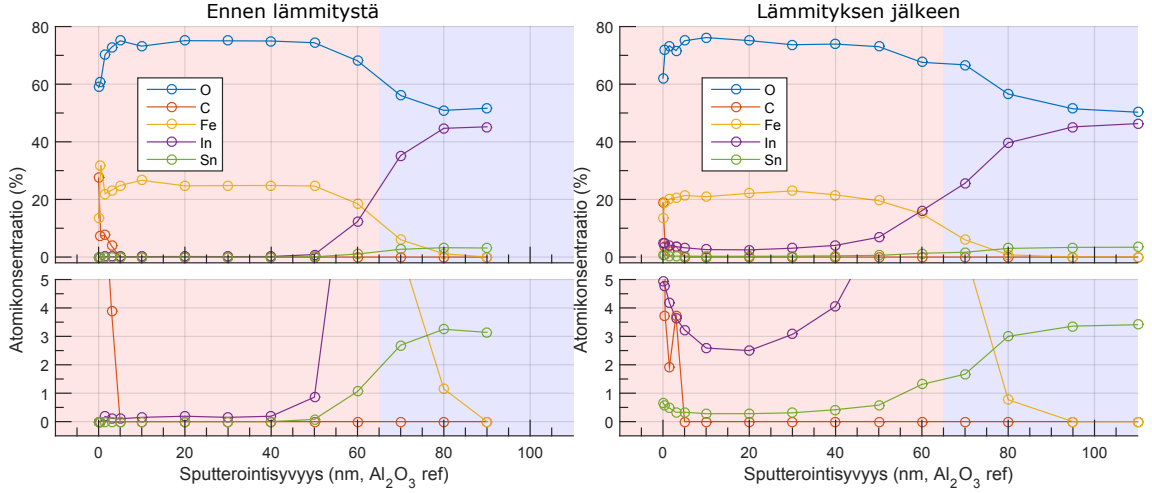


Kuva 8.7: IV-mittaus 1 M NaOH-liuoksessa valossa (yhtenäinen viiva) ja pimeässä (katkoviiva) hematiittikalvoille, jotka on kasvatettu  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella ja joita on lämmitetty eri aika  $750 \text{ °C}$ :ssa.

Pidempi lämmitysaika tuottaa paremman valovirran. Lämmitysaajan muuttaminen ei muuta potentiaalia, jossa hematiittikalvot alkavat tuottaa valovirtaa.

### 8.4 Syvyysprofiilit

Hematiittikalvoista, jotka on kasvatettu  $64 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella, mitattiin syvyysprofiili ennen ja 2 h lämmityksen  $750^\circ\text{C}$ :ssa jälkeen. Atomikonsentraatiot on laskettu käyttämällä kaavaa (6.4). Saadut tulokset on esitetty kuvassa 8.8. Pinnalle muodostuneet hiilen epäpuhtaudet poistu-



Kuva 8.8:  $64 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella kasvatettujen  $\text{FeOOH}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -kalvojen syvyysprofiilit ennen ja 2 h lämmityksen  $750^\circ\text{C}$ :ssa jälkeen.

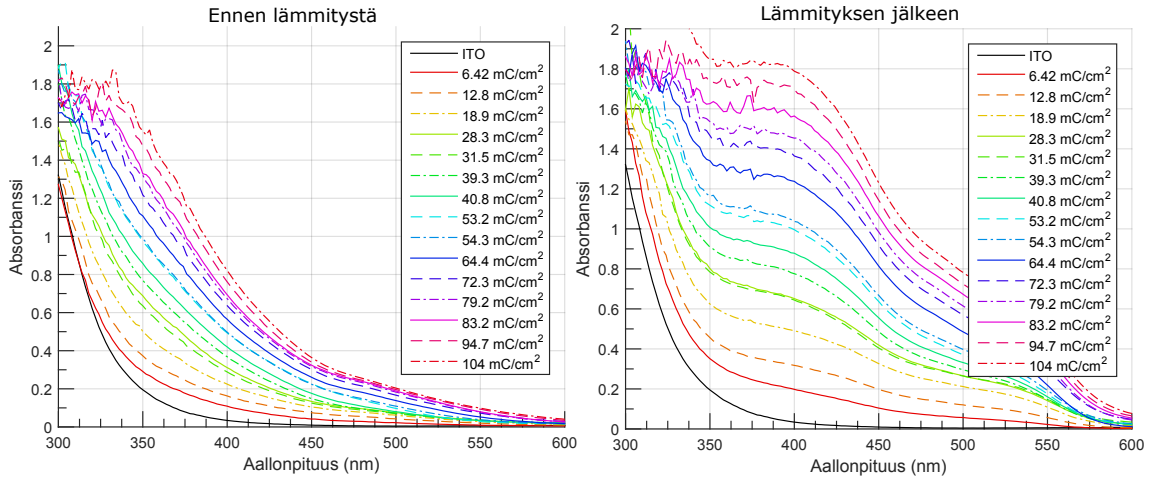
vat jo parin ensimmäisen sputterointisyklin aikana (1,5 nm). Lämmityksessä raudan hapetusaste ei muuttunut  $\text{Fe}^{3+}$ :sta. Tina ja indium segregoituvat näytteen pinnalle lämmityksen aikana. Hematiitin ja ITO:n rajapinta oletetaan kohtaan, jossa raudan konsentraatio on pudonnut puoleen kalvon tasosta. Tällöin hematiittikalvon paksuudeksi saadaan 65 nm. Syvyys on sama ennen ja jälkeen lämmityksen. Syvyydet ovat suhteessa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  referenssiin. Jos oletamme hematiitille ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  saman sputterointinopeuden saamme kaavan (3.12) faradisiksi hyötysuhteeksi 65 prosenttia. Tällöin saadaan tiiviin kalvon paksuuden ja kasvatukseen käytettyyn sähkövaraukseen välille riippuvuus

$$d = (1,02 \text{ nm cm}^2/\text{mC}) \frac{Q}{A_f}. \quad (8.1)$$

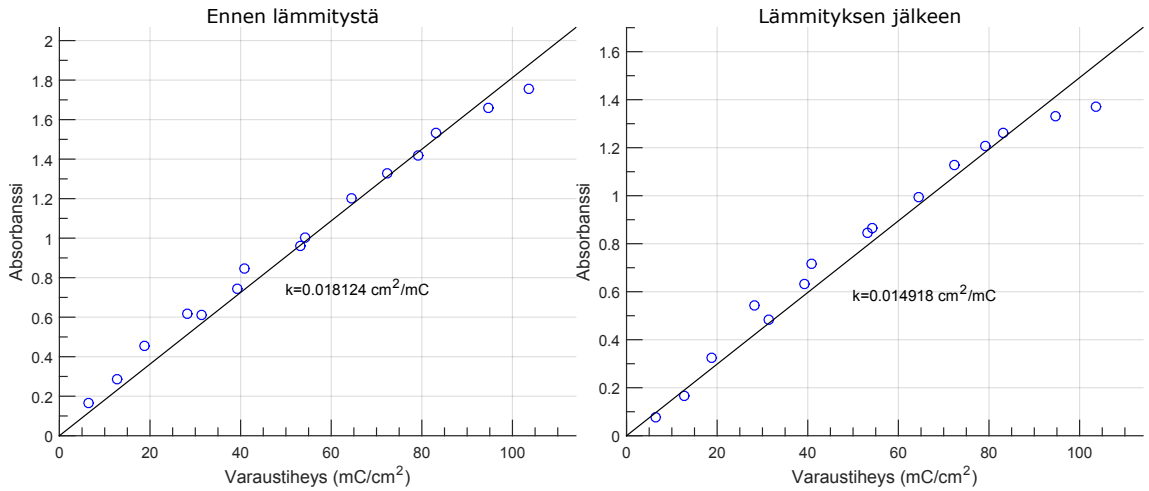
### 8.5 Absorbanssi

Eri paksuisista  $\text{FeOOH}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -kalvoista sekä ITO-substraatista mitattiin spektrofotometrillä transmissio ja heijastus aallonpituuden funktiona ennen lämmitystä ja  $750^\circ\text{C}$ :ssa tehdyn 2 h lämmityksen jälkeen. Mittaustuloksista laskettiin absorbanssi kaavalla (4.10). Saadut tulokset on esitetty kuvassa 8.9.  $\text{FeOOH}$  ei juurikaan absorboi valoa  $600 \text{ nm}$ :ä pidemmillä aallonpituuksilla. Vastaava mittausta tehtiin 2 h  $750^\circ\text{C}$  lämmityksen jälkeen.  $\text{FeOOH}$ :n muuttuessa hematiitiksi muuttuu aineen absorbanssi. Kalvojen absorbanssi kasvoi merkittävästi noin  $350\text{--}580 \text{ nm}$  aallonpituusalueella.

Kalvojen paksuuden tutkimiseksi kuvassa 8.9 esitetty kalvojen absorbanssi piirrettiin käytetyn sähkövarauksen funktiona. Absorbansseista vähennettiin substraatin aiheuttama osuus käyttämällä kaavaa (4.13). Saadut tulokset on esitetty kuvassa 8.10. Aallonpituudet, joiden arvoilla absorbanssit on esitetty, on valittu siten, että absorbanssissa tapahtuu mahdollisimman suuri muutos kasvatukseen käytettyä sähkövarausta muutettaessa. Jos kalvon paksuus noudattaa yhtälöä (8.1), tulisi kuvassa 8.10 esitetyn absorbanssin käyttäytyä lineaarisesti suhteessa kasvatuksessa käytettyyn sähkövaraukseen. Kuviin on sovitettu origon kautta kulkeva suora, minkä havaitaan sopivan



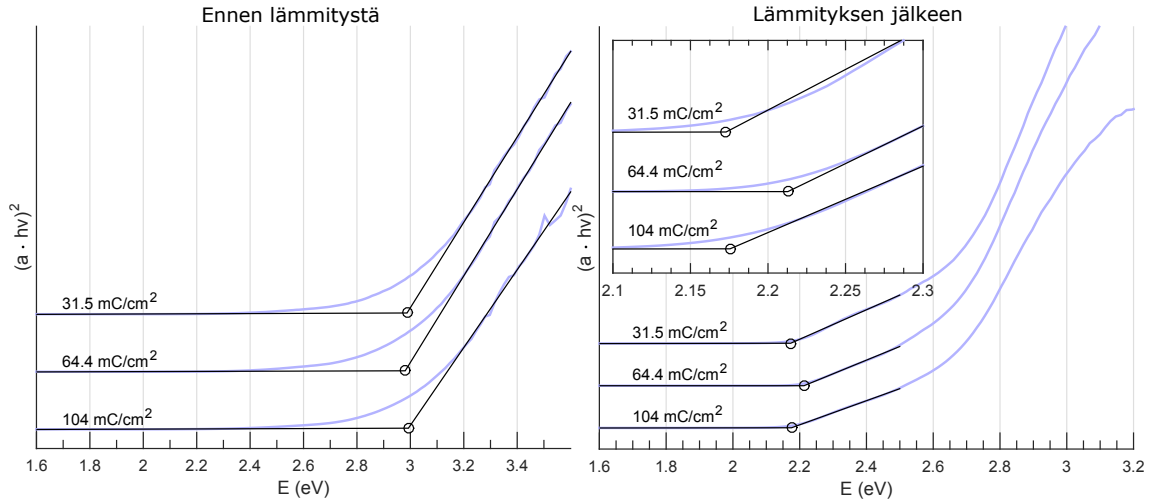
Kuva 8.9: Mitattujen näytteen absorbanssi ennen lämmitystä ja 750 °C:ssa tehdyn 2 h lämmityksen jälkeen.



Kuva 8.10: FeOOH/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-kalvon absorbanssi ennen lämmitystä 300 nm aallonpituudella ja 2 h lämmityksen 750 °C:ssa jälkeen 400 nm aallonpituudella.

mittaustuloksiin hyvin. Suoran kulmakertoimesta sekä yhtälön (8.1) vakiosta saadaan laskettua vaimenemisvakio kalvon materiaalille yhtälöllä  $a = k/1,02 \text{ nm cm}^2/\text{mC}$ . Jos FeOOH-kalvon paksuudeksi oletetaan sama kuin hematiitille, FeOOH:n vaimenemisvakioksi saadaan tällöin  $3,37 \cdot 10^5 \text{ 1/cm}$  300 nm:n aallonpituudella, ja hematiitin vaimenemisvakioksi  $4,09 \cdot 10^5 \text{ 1/cm}$  400 nm aallonpituudella. Refractiveindex.info sivuston mukaan hematiitin absorptiovakio on  $3,44 \cdot 10^5 \text{ 1/cm}$  400 nm aallonpituudella [42]. Ero voidaan selittää hematiitin huokoisella rakenteella, koska kalvon todellinen paksuus on tällöin suurempi kuin mitä syvyysprofiili tai yhtälö (8.1) antaa tulokseksi. Lisäksi valo voi sirota huokosista.

Kuvassa 8.9 esitetystä datasta on tehty Tauc-analyysi kappaleessa 4.3 kuvatulla tavalla. Saadut tulokset on esitetty kuvassa 8.11 FeOOH:lle ja hematiitille. Kuvaajat on piirretty käyttämällä suoran sallitun transition  $r$ -arvoa ( $r = 2$ ).

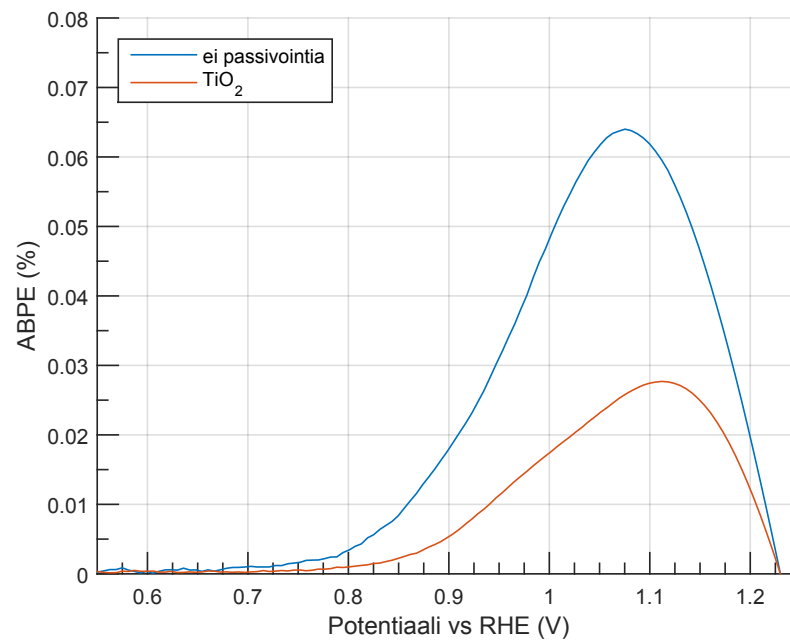


Kuva 8.11: Tauc-kuvaajat FeOOH/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-kalvolle ennen lämmitystä ja 750 °C:ssa tehdyn 2 h lämmityksen jälkeen.

FeOOH:n vyöaukko on 3,0 eV ja hematiitin 2,2 eV. Vyöaukkojen suuruudet ovat lähes riippumattomia kalvon paksuudesta. Kirjallisuuden mukaan hematiitin vyöaukko on 1,9–2,2 eV [6] ja  $\alpha$ -FeOOH:n vyöaukko nanohiukkasille on 2,5–3,1 eV [64] ja bulkki-materiaalille 2,0–2,5 eV [27].

## 8.6 Hyötysuhdemittaukset

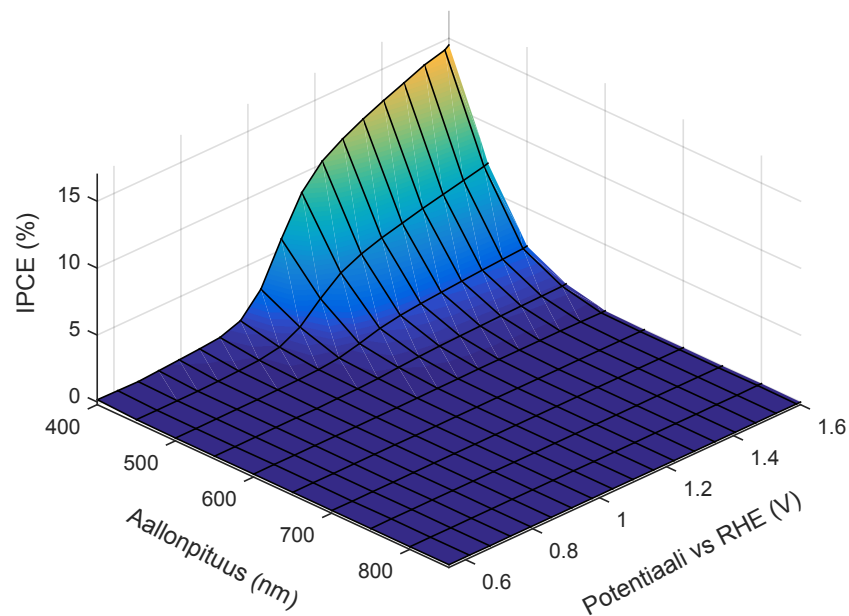
ABPE-hyötysuhde määritettiin kahdelle hematiittikalvolle. Molemmat kalvot on kasvatettu 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarauksella ja lämmitetty 750 °C:ssa 32 tuntia. Toinen kalvo oli tämän jälkeen päällystetty noin 0,5 nm paksulla titaaniidioksidikerroksella ja lämmitetty 400 °C:ssa 45 minuuttia. Näytteistä potentiaalipyyhkäisyn aikana mitatuista valovirroista määritettiin ABPE-hyötysuhde käyttämällä kaavaa (5.1). Saadut tulokset on esitetty kuvassa 8.12.



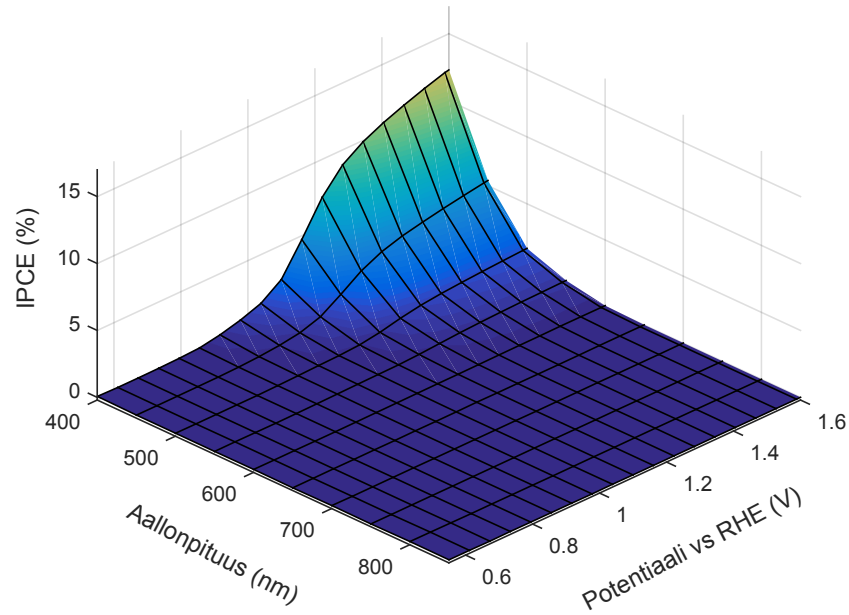
Kuva 8.12: Passivoimattoman ja 0,5 nm paksulla TiO<sub>2</sub>-kalvolla passivoidun hematiittikalvon ABPE-hyötysuhde yhden auringon valaisuteholla. Molemmat kalvot on kasvatettu 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarauksella ja lämmitetty 750 °C:ssa 32 h.

Kuvasta huomataan, että titaanidioksidipinnoite huononsi hematiittikalvon ABPE-hyötysuhdetta.

ICPE-mittaus suoritettiin edellä mainituille hematiittikalvoille. Mitatut ICPE-tulokset on esitetty kuvissa 8.13 ja 8.14.



Kuva 8.13: Passivoimattoman hematiittikalvon, joka on kasvatettu 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarauksella ja lämmitetty 750 °C:ssa 32 h, IPCE-hyötysuhde yhden auringon valaisuteholla

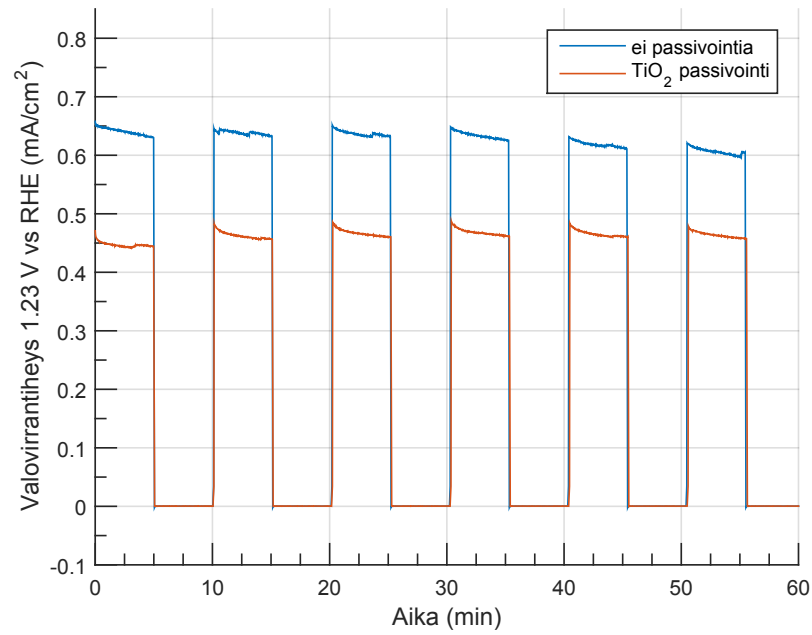


Kuva 8.14: Hematiittikalvon, joka on kasvatettu  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella ja lämmitetty  $750^\circ\text{C}$ :ssa 32 h, ja jossa on  $0,5 \text{ nm}$  paksu  $\text{TiO}_2$ -pinnoite, IPCE-hyötysuhde yhden auringon valaisuteholla

Passivoimaton hematiittikalvo tuotti paremman ICPE-hyötysuhteen kuin  $\text{TiO}_2$ -passivoitu hematiittikalvo. IPCE-hyötysuhde molemmilla kalvoilla on lähes nolla  $600 \text{ nm}$  pidemmällä aallonpituusalueilla. Suodattimien transmission puoliarvonleveys on  $40 \text{ nm}$ , minkä seurauksena suodatin päästää läpi myös hieman lyhyempiä aallonpituuksia kuin suodattimen ilmoitettu aallonpituus. Hematiitin vyöaukko on  $2,2 \text{ eV}$ , mikä vastaa aallonpituudeltaan  $560 \text{ nm}$  ftonia. Tällöin hyötysuhteen tulisi kasvaa, kun siirrytään  $560 \text{ nm}$ :ä lyhyempiin aallonpituuksiin. Kun huomioidaan suodattimien puoliarvonleveys huomataan, että saatu tulos vastaa hyvin  $2,2 \text{ eV}$  vyöaukkoa. Molempien hematiittikalvojen IPCE-hyötysuhde on saman muotoinen. Aallonpituudessa tai ulkoisessa potentiaalissa, jossa hematiittikalvon ICPE-hyötysuhde alkaa kasvaa ei huomattu eroa.

Edellä mainituille hematiittikalvoille suoritettiin myös syklinen valo-pimeä-mittaus näytteen stabiilisuuden testaamiseksi. Tulokset on esitetty kuvassa 8.15. Mittaus suoritettiin käyttämällä  $1,23 \text{ V}$  vs RHE bias-jännitettä ja auringonvalon säteilytehoa vastaavaa valaisua.

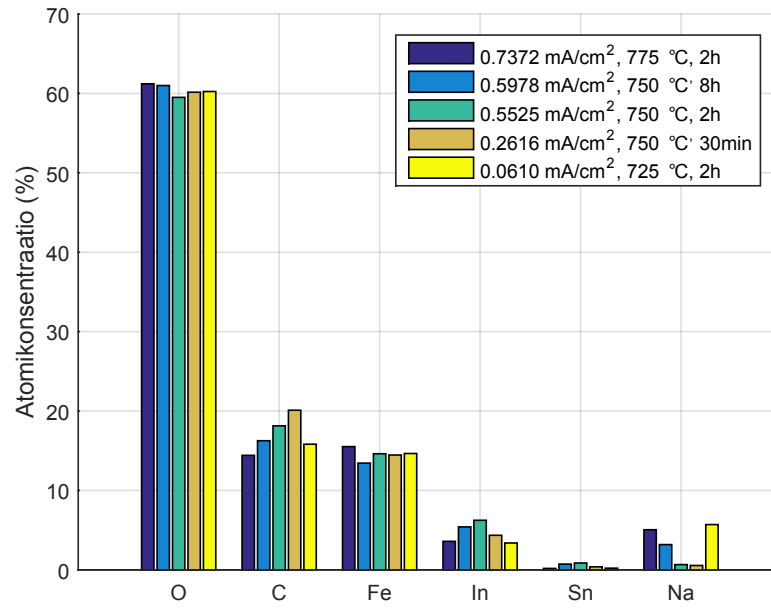




Kuva 8.15: Passivoimattoman ja 0,5 nm paksulla TiO<sub>2</sub>-kalvolla passivoidun hematiittikalvon syklisen valo-pimeä-mittauksen tulokset. Molemmat kalvot on kasvatettu 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarauksella ja lämmitetty 750 °C:ssa 32 h.

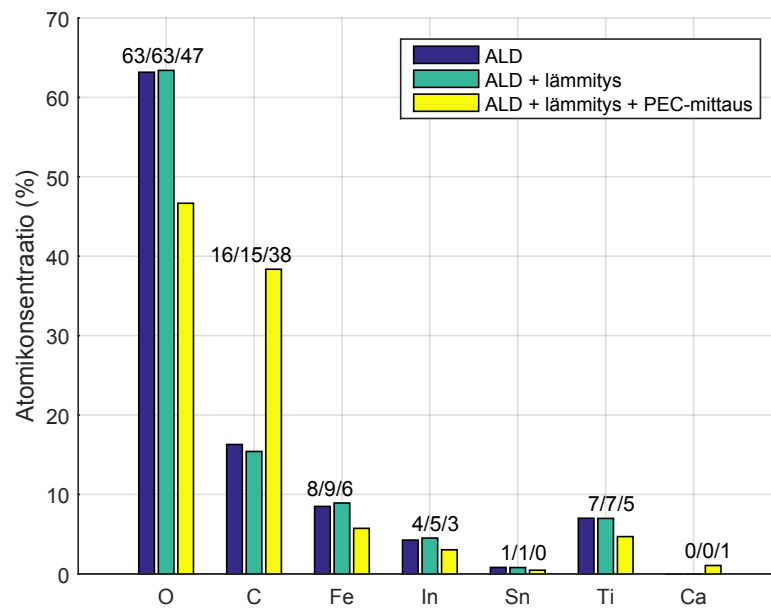
Kuvasta nähdään, että TiO<sub>2</sub>-passivoidun näytteen valovirta pysyy syklistä toiseen lähes saman suuruusena lukuun ottamatta ensimmäistä sykliä. Tästä voidaan päätellä valmistetun kalvojen olevan kemiallisesti stabiili. Passivoimattoman kalvon valopvirta alkaa laskea hieman 40 min kohdalla.

Kuvassa 8.16 on esitetty ITO-substraateille 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarauksella kasvatettujen hematiittikalvojen XPS-mittauksen tulokset PEC-mittauksen jälkeen. Näytteille on suoritettu eri lämpökäsittelyitä, joiden lämpötila ja kesto on ilmoitettu kuvan selosteessa.



Kuva 8.16: ITO-substraatille  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarauksella kasvatettujen hematiittikalvojen atomikonsentraatiot PEC-mittauksen jälkeen. Tulokset on laitettu järjestykseen hematiittikalvojen 1,23 V vs RHE bias-jännitteellä tuottaman valovirran mukaan.

Mittaukset on laitettu järjestykseen tuotetun valovirran mukaan. Yhteyttä tuotetun valovirran ja atomikonsentraatioiden välillä ei ole havaittavissa. Natrium on peräisin PEC-mittauksessa käytetystä elektrolyytistä, joten vaikka natriumin pitoisuus näyttäisi olevan suurempi paremman valovirran tuottaneissa näytteissä, lukuunottamatta viimeistä näytettä ( $725 \text{ °C}$ , 2h), on natrium todennäköisesti seuraus paremmasta valovirrasta. Kuvassa 8.17 on esitetty  $\text{TiO}_2$ -passivoidun näytteen atomikonsentraatiot.

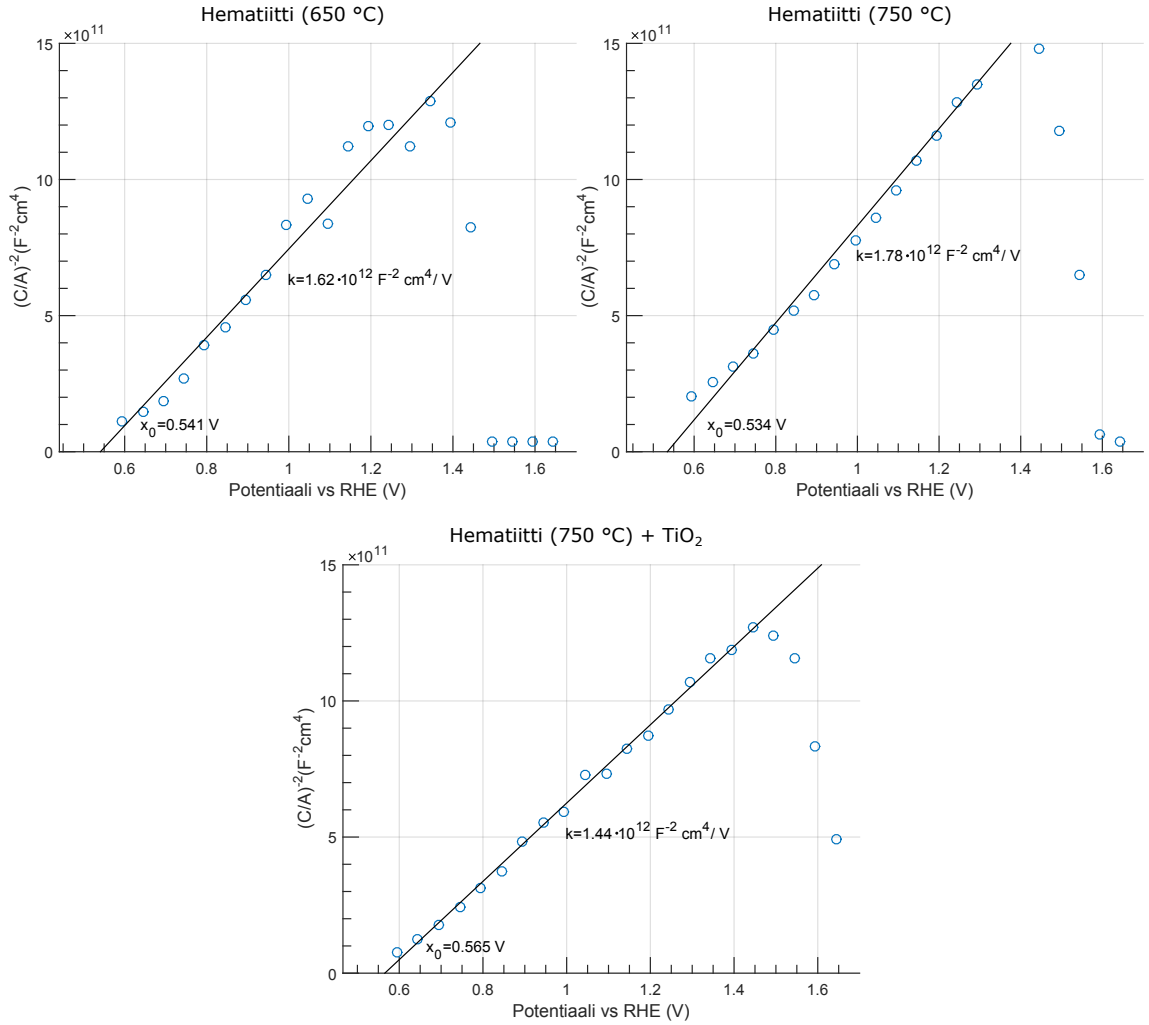


Kuva 8.17: 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarauksella kasvatetun 750 °C:ssa 32 h lämmitetyn hematiittikalvon, jossa 0,5 nm TiO<sub>2</sub> pinnoite, atomikonsentraatiot

PEC-mittauksen aikana näytteen pinnalle on kertynyt merkittävä määrä hiiltä. Tämän seurauksena muita alkuaineita havaitaan pienempi osuus. Titaania on havaittavissa 67 prosenttia, rautaa 64 prosenttia ja indiumia 67 prosenttia alkuperäisestä konsentraatiosta. Näytteen pinnalla havattiin PEC-mittauksen jälkeen myös pieni määrä kalsiumia. Jos hiilen osuus poistetaan laskusta, pysyvät muiden alkuaineiden konsentraatiot lähes samoina kuin ennen PEC-mittausta.

### 8.7 Mott–Schottky-kuvaajat ja impedanssispektroskopia

Mott–Schottky-kuvaajat piirrettiin kolmen hematiittikalvon impedanssispektroskopiamittauksen tuloksista kappaleessa 5.5 esitetyllä tavalla. Ekvivalenttivirtapiirinä käytettiin virtapiiriä b ja sovitusta tehtiin liitteessä A esitetyllä Matlab-funktiolla. Sovitusta kokeiltiin myös käyttämällä virtapiiriä a (Randles-virtapiiri), mutta se ei mallintanut impedanssia korkeilla taajuuksilla oikein. Virtapiiriä b käyttämällä saadut tulokset on esitetty kuvassa 8.18.



Kuva 8.18: Mott-Schottky-kuvaajat 650 °C:ssa 2 h ja 750 °C:ssa 32 h lämmitetyille hematiittinäytteille, sekä 750 °C:ssa 32 h lämmitetyille hematiittinäytteille, jonka päällä on 0,5 nm paksu titaanidioksidikerros. Kaikki hematiittikalvot oli kasvatettu käyttämällä 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövaraus-ta.

Bias-potentiaalin ylittäessä 1,45 V näytteet alkavat johtaa sähköä. Tällöin käytetty virtapiiri-malli ei mallinna näytettä todenmukaisesti, minkä seurauksena Mott-Schottky-kuvaajien käy-tös yli 1,45 V potentiaalilla ei vastaa käytettyä virtapiirimallia ja voidaan jättää huomioimat-ta. Mott-Schottky-kuvaajista yhtälöllä (5.13) lasketut varauksenkuljettajien tiheydet ja flat-band-potentiaalit on esitetty taulukossa 8.1

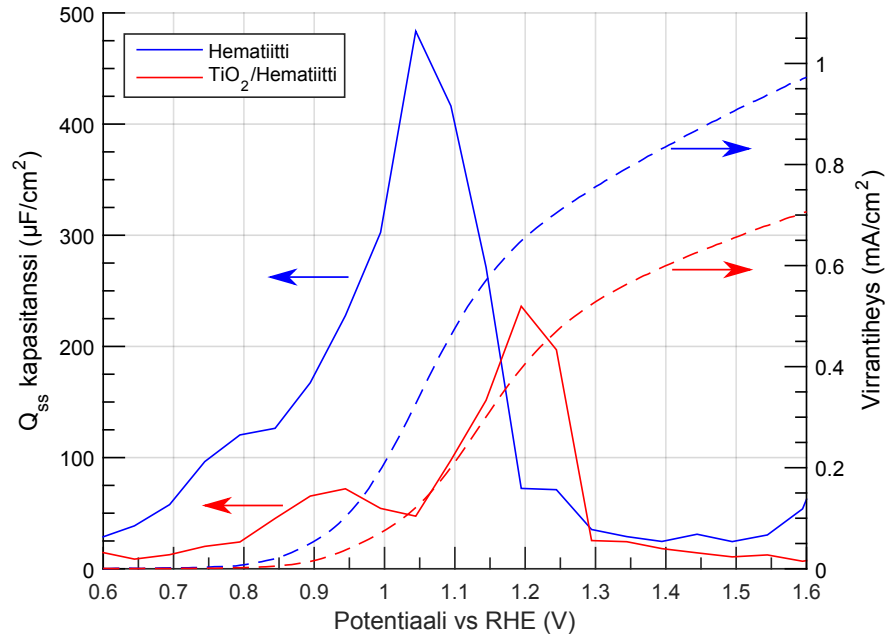
Taulukko 8.1: Näytteiden varauksenkuljettajien tiheys ja flat-band-potentiaali

Näyte	$N_d (10^{18}/\text{cm}^3)$	$V_{fb} (V)$
650 °C	2,72	0,515
750 °C	2,48	0,508
TiO <sub>2</sub>	3,06	0,539

Taulukosta huomataan, että näytteiden flat-band-potentiaalissa ei juurikaan tapahdu muutosta, mutta varauksenkuljettajien tiheydet poikkeavat toisistaan. Gurudayalin 2014 [21] julkaistussa ar-tikkelissa hematiittinanolankojen varauksenkuljettajien tiheydeksi oli saatu  $2,66 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$  ja flat-band-potentiaaliksi 0,50 V vs RHE (-0,52 vs AgCl). Zandin julkaisemassa artikkelissa [63] ALD-

kasvatetun hematiitin varauksenkuljettajien tiheydeksi oli saatu  $1,47 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$  ja happamissa olosuhteissa tehdylle sähkökemiallisesti kasvatetulle hematiitille  $7,35 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ . Jae Young Kimin 2013 julkaistussa artikkelissa [29] hematiitin varauksenkuljettajien tiheydeksi oli saatu  $3,27 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$ .

Pimeässä suoritettavan impedanssispektroskopian lisäksi impedanssispektrit mitattiin valossa. Mittausdataan sovitettiin virtapiiri c käyttämällä Matlab-funktioita, joka on esitetty liitteessä A. Sovitettujen komponenttien parametrit on esitetty liitteessä B sekä mittauksen impedanssikuvaajat liitteessä C. Kuvassa 8.19 on esitetty virtapiirin c vakiovaihe-elementin  $Q_{ss}$  kapasitanssi, joka kuvaa pintatilojen aiheuttamaa kapasitanssia, sekä kalvon tuottama valovirrantiheys. Ku-



Kuva 8.19: Pintatilojen aiheuttama kapasitanssi päällystämättömälle sekä 0,5 nm paksuisella titaanidioksidikerroksella päällystetylle hematiittikalvolle, joiden kasvattamiseen on käytetty  $58 \text{ mC}/\text{cm}^2$  sähkövarausta, ja jotka on lämmitetty  $750^\circ\text{C}$ :ssa 32 h.

vasta huomataan, että hematiitin pintatilojen kapasitanssiin muodostuu piikki  $1,05 \text{ V}$  kohdalle. titaanidioksidipinnoite vähensi pintatiloista aiheutuvaa kapasitanssia lähes puoleen, mistä voidaan päätellä titaanidioksidipinnoitteen vähentävän pintatilojen tiheyttä. Lisäksi piikki siirtyi  $1,2 \text{ V}$  kohdalle, mikä vastaa siirtymää valovirran onsets-potentiaalissa. Kapasitanssin huippu osuu samalle potentiaalialueelle, missä valovirran määrä kasvaa voimakkaimmin. Kapasitanssi laskee äkisti potentiaalialueella, missä valovirta alkaa saturoitumaan. Pintatilan kapasitanssin pienenemisestä huolimatta  $\text{TiO}_2$ -passivoitu hematiittikalvo näyte tuotti huonomman valovirran kuin passivoimaton hematiittikalvo.

## 9. YHTEENVETO

Keinotekoinen fotosynteesi on energiantuotantomenetelmä, jolla auringonvalon energiaa voidaan sitoa kemiallisiin sidoksiin, esimerkiksi pilkkomalla vettä hapeksi ja vedyksi. Tämä voidaan toteuttaa käyttämällä puolijohdekalvoa. Hematiitti soveltuu vyöaukkonsa, kemiallisen kestävyytensä sekä optisten ominaisuuksiensa puolesta käytettäväksi fotoanodin materiaalina keinotekoisessa fotosynteesissä. Sähkökemiallinen kasvatus yhdistettynä oikeanlaiseen lämpökäsittelyyn on helppo, edullinen ja teolliseen tuotantoon soveltuva menetelmä valmistaa hematiittiohutkalvoja. Tässä työssä on tutkittu ja optimoitu valmistusparametrien, kuten kalvon paksuuden ja lämpökäsittelyn, vaikutusta hematiittikalvojen tuottamaan valovirtaan.

Pintatilat ovat energiatiloja, joiden energia on puolijohteen johtavuusvyön alapuolella. Tämän seurauksena fotonien virittämät elektronit voivat miehittää pintatilat. Tämän seurauksena virittyneillä elektroneilla ja elektroniaukoilla on pienempi todennäköisyys aiheuttaa vesimolekyylin pilkkoutuminen. Keinotekoisessa fotosynteesin hyötysuhteen kasvattamiseksi on oleellista pystyä tunnistamaan ja passivoimaan syntyneet pintatilat.

Keinotekoisessa fotosynteesissä käytettävä puolijohdekalvon pinnan rakenne vaikuttaa mm. reaktiopinta-alaan. Valmistettuja FeOOH- ja hematiittikalvojen pintarakennetta tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskopiaalla. Tuloksista huomataan FeOOH:n olevan rakenteeltaan neulasmaista. Lämmityksen yhteydessä FeOOH:n muuttuessa hematiitiksi, muuttuu rakenne pallomaiseksi, mikä viittaa mesohuokoiseen rakenteeseen. Käytetty ITO-substraatti oli tasaisempi kuin FTO. Tällöin myös ITO-substraatin päälle valmistettu hematiittikalvo on pintarakenteeltaan tasaisempi. Tästä huolimatta ITO- ja FTO-substraattien päälle valmistettujen hematiittikalvojen tuottamat valovirrat eivät poikenneet toisistaan merkittävästi. FeOOH- ja hematiittikalvojen kiderakennetta tutkittiin röntgendiffraktiomittauksella. Mittauksen tuloksista havaittiin hematiitin kiderakenteesta aiheutuvien diffraktiopiikkien ilmestyvän vasta lämmityksen yhteydessä. Tämä tukee teoriaa siitä, että hematiitti muodostuu FeOOH:sta lämmityksen vaikutuksesta. FeOOH ei aiheuttanut diffraktiopiikkejä, josta FeOOH:n pääteltiin olevan amorfista.

Näytteiden kemiallista koostumusta tutkittiin röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopiaalla. Hematiittikalvoissa ITO-substraateista peräisin oleva indium ja tina ovat segregoituneet lämmityksen aikana kohti pintaa. Lämmityksen jälkeen pinnalla oli 5 prosenttia indiumia ja 0,7 prosenttia tinaa. Ennen lämmitystä kyseisiä alkuaineita ei ollut havaittavissa kalvon pinnalta.

Valoaktiivisuuden kannalta on oleellista, että käytetty materiaali absorboi mahdollisimman paljon valoa auringon säteilemällä aallonpituusalueella. Ohutkalvojen absorbanssi kasvoi lämmityksen aikana 350 nm ja 580 nm välisellä aallonpituusalueella huomattavasti FeOOH:n muuttuessa hematiitiksi. Absorbanssi kasvoi lineaarisesti kasvatukseen käytettyä sähkövarausta kasvatettaessa. Tästä voidaan päätellä kalvon paksuuden olevan suoraan verrannollinen kasvatukseen käytettyyn sähkövaraukseen. FeOOH:n vaimenemisvakioksi 300 nm aallonpituudella saatiin  $3,37 \cdot 10^5$  1/cm ja hematiitin vaimenemisvakioksi 400 nm aallonpituudella saatiin  $4,09 \cdot 10^5$  1/cm.

Puolijohteen vyöaukko vaikuttaa siihen, mitä aallonpituuksia puolijohde absorboi. Tehokkaan veden pilkkomisen saavuttamiseksi vyöaukon tulee olla 1,6–2,4 eV [62]. Kalvojen absorbanssista tehtiin Tauc-analyysi optisen vyöaukon määrittämiseksi. FeOOH:n vyöaukoksi saatiin 3,0 eV ja hematiitin vyöaukoksi 2,2 eV, mikä vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja [6][64][27]. Saadut vyö-

aukon suuruudet olivat riippumattomia mitatun kalvon paksuudesta. Hematiittikalvojen vyöaukko on oikean kokoinen käytettäväksi keinotekoisessa fotosynteesissä.

Hematiittikalvon paksuuden, lämmitykseen käytetyn lämpötilan ja lämmitysajan vaikutusta kalvojen valoaktiivisuuteen tutkittiin potentiaalipyyhkäisyn aikana tehdyllä valovirtamittauksella, joka toteutettiin 1 M natriumhydroksidissa yhden auringon kirkkautta vastaavan valaisun alla. Hematiittikalvojen havaittiin tuottavan valovirtaa ainoastaan, jos lämmitys oli tehty yli 750 °C:ssa. Lämpötilan nostaminen tätä korkeammaksi ei kuitenkaan parantanut valovirtaa. Lämmitysajan pidentäminen sen sijaan kasvatti tuotettua valovirtaa. Kalvon paksuudella oli merkittävä vaikutus valovirran määrään. Paras valovirta saavutettiin käyttämällä sähkökemiallisessa kasvatuksessa 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarausta. Tämä vastaa noin 60 nm:n kalvonpaksuutta. Bias-jännite, jolla hematiittikalvot alkoivat tuottaa valovirtaa, oli 0,8 V vs RHE. Tämä onset-potentiaali oli riippumaton kalvonpaksuudesta tai lämpökäsittelystä.

IPCE-hyötysuhde mitattiin hematiittikalvosta, jonka kasvattamiseen on käytetty 58 mC/cm<sup>2</sup> sähkövarausta ja jota on lämmitetty 32 h 750 °C:een lämpötilassa. Hyötysuhde mitattiin samalla koejärjestelyllä kuin valovirtamittaus. Hematiittikalvon IPCE-hyötysuhde oli nolla 600 nm:ä pidemmällä aallonpituuksilla. Hematiitin vyöaukko vastaa energialtaan fotonia, jonka aallonpituus on 564 nm. Hematiittikalvolle kohdistetun valon aallonpituuden ollessa tätä lyhyempi on IPCE-hyötysuhde nollaa suurempi. Hyötysuhde kasvaa mitä lyhyempää aallonpituutta käytetään. Mittaus suoritettiin 400–850 nm:n alueella. Saavutettu hyötysuhde oli 10 prosenttia 400 nm:n aallonpituudella, kun käytettiin 1,23 V bias-jännitettä. Hematiitin päälle atomikerroskasvatuksella valmistettu 0,5 nm paksu titaanidioksidikerros huononsi IPCE-hyötysuhdetta hieman.

Hematiitin varauksenkuljettajien tiheys sekä flat-band-potentiaali määritettiin käyttämällä impedanssispektroskopiaa. Impedanssispektrit mitattiin käyttämällä samaa koejärjestelyä kuin valovirtamittauksessa. Impedanssispektreihin sovitettiin ekvivalenttivirtapiiri, jonka hematiittikalvon rajapintaa kuvaavan kondensaattorin kapasitanssista tehtiin Mott–Schottky-analyysi. Hematiittikalvojen flat-band-potentiaaliksi saatiin 0,51 V vs RHE. Paksuudeltaan 0,5 nm:n titaanidioksidipinnoite kasvatti flat-band-potentiaalin 0,54 V:iin. Hematiittikalvon varauksenkuljettajientiheydeksi saatiin 2,5·10<sup>18</sup> kpl/cm<sup>3</sup>. Titaanidioksidikalvo kasvatti varauksenkuljettajien tiheyttä 3,1·10<sup>18</sup> kpl/cm<sup>3</sup>:iin.

Hematiitin pintatiloja tutkittiin suorittamalla impedanssispektroskopia valaisun alla ja sovitamalla mittaustuloksiin ekvivalenttivirtapiiri. Sovitetun ekvivalenttivirtapiirin pintatiloja kuvaavan vakiovaihe-elementin kapasitanssiin muodostui piikki 1,04 V vs RHE bias-jännitteellä. Vakiovaihe-elementin kapasitanssi oli piikin kohdalla 480 μF/cm<sup>2</sup>. Titaanidioksidipinnoite siirsi piikin paikkaa 1,2 V:iin ja pienensi kapasitanssia 240 μF/cm<sup>2</sup>:iin. Kapasitanssin pienenemisestä voidaan pintatilojen määrän vähentyneen. Tämä ei kuitenkaan kasvattanut kalvon tuottamaa valovirtaa.

Tehtyä tutkimusta on mahdollista laajentaa ja syventää. Hematiittikalvojen valoaktiivisuutta voisi parantaa tutkimalla esimerkiksi hematiittipinnan kuviointia reaktiivisen pinta-alan lisäämiseksi. Tämä voitaisiin toteuttaa tekemällä polymeeristä kuvioitu maskia ITO-substraatin pinnalle. Tällöin hematiitti ei kasvaisi sähkökemiallisen kasvatuksen aikana sähköä johtamattoman polymeerin päälle. Pintatiloihin pystyttiin vaikuttamaan titaanidioksidipinnoitteella. Tämä on merkittävä tutkimustulos, minkä takia tutkimusta voisi jatkaa esimerkiksi kokeilemalla eripaksuisten atomikerroskasvatuksella valmistettujen materiaalien, kuten alumiinioksidin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja titaanidioksidin (TiO<sub>2</sub>) käyttöä pintatilojen passivoinnissa. Toinen mielenkiintoinen tutkimuskohde voisi olla lämpökäsittelyn vaikutusta pintatilojen määrään sekä hematiittikalvon tuottamaan valovirtaan. Plasmonivärähtelyn vaikutusta valoaktiivisuuteen voitaisiin tutkia käyttämällä hematiitin pinnalle depositioituja kulta- hopea- tai kuparinanopartikkeleita.

## LÄHTEET

- [1] “Reference solar spectral irradiance,” <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, accessed on 2017-10-30.
- [2] “Thermo scientific xps: Knowledge base - xps simplified,” <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>, viitattu 21.11.2017.
- [3] M. G. Ahmed, I. E. Kretschmer, T. A. Kandiel, A. Y. Ahmed, F. A. Rashwan, and D. W. Bahnemann, “A facile surface passivation of hematite photoanodes with tio2 overlayers for efficient solar water splitting,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 43, pp. 24 053–24 062, 2015.
- [4] A. Bard and L. Faulkner, *Book Review: Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications (2nd Edition)*. Wiley, 2001.
- [5] A. Bard, G. Inzelt, and F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. [Online]. Available: <https://books.google.fi/books?id=sOTEs76vAFkC>
- [6] M. Barroso, S. Pendlebury, A. Cowan, and J. R. Durrant, “Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) water splitting photoanodes,” *Chem. Sci.*, vol. 4, pp. 2724–2734, 06 2013.
- [7] E. Barsoukov and J. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley, 2005.
- [8] D. Bhattachatyaa, S. Chaudhuri, and A. Pal, “Bandgap and optical transitions in thin films from reflectance measurements,” *Vacuum*, vol. 43, no. 4, pp. 313–316, 1992.
- [9] D. Briggs and J. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. SurfaceSpectra, 2003.
- [10] J. Chen, D. Yang, D. Song, J. Jiang, A. Ma, M. Z. Hu, and C. Ni, “Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency,” *Journal of Power Sources*, vol. 280, no. Supplement C, pp. 649–666, 2015.
- [11] Z. Chen, H. N. Dinh, E. Miller, *et al.*, *Photoelectrochemical water splitting*. Springer, 2013.
- [12] Z. D Pozun and G. Henkelman, “Hybrid density functional theory band structure engineering in hematite,” *The Journal of chemical physics*, vol. 134, p. 224706, 06 2011.
- [13] E. Davis and N. Mott, “Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors,” *Philosophical Magazine*, vol. 22, no. 179, pp. 0903–0922, 1970.
- [14] C. Du, M. Zhang, J.-W. Jang, Y. Liu, G.-Y. Liu, and D. Wang, “Observation and alteration of surface states of hematite photoelectrodes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 30, pp. 17 054–17 059, 2014.
- [15] V. Dwyer and J. Matthew, “The effect of elastic scattering on the effective inelastic mean free path,” *Vacuum*, vol. 33, no. 10, pp. 767–769, 1983. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0042207X83906061>



- [16] M. Fondell, M. Gorgoi, M. Boman, and A. Lindblad, "Surface modification of iron oxides by ion bombardment – comparing depth profiling by haxpes and ar ion sputtering," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2017. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204816302109>
- [17] E. M. Garcia, V. F. Lins, and T. Matencio, *Metallic and Oxide Electrodeposition*, M. Aliofkhazraei, Ed. Rijeka: InTech, 2013.
- [18] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, "Flat-band potential of a semiconductor: Using the mott-schottky equation," *Journal of Chemical Education*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2007.
- [19] S. M. George, "Atomic layer deposition: An overview," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, 2010.
- [20] R. S. Greeley, W. T. Smith, R. W. Stoughton, and M. H. Lietzke, "Electromotive force studies in aqueous solutions at elevated temperatures. i. the standard potential of the silver-silver chloride electrode1," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 64, no. 5, pp. 652–657, 1960.
- [21] Gurudayal, S. Y. Chiam, M. H. Kumar, P. S. Bassi, H. L. Seng, J. Barber, and L. H. Wong, "Improving the Efficiency of Hematite Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting by Doping with Manganese," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 8, pp. 5852–5859, 2014, PMID: 24702963. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/am500643y>
- [22] M. Hannula, "Silanointiparametrien vaikutus sähkökemiallisesti passivoidun austeniittisen teräksen pinnalle rakentuvan biofunktionaalisen seossilaanionhutkanalvon koostumukseen," diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2013, 105 sivua.
- [23] M. Hannula, H. Ali-Löytty, K. Lahtonen, E. Sarlin, J. Saari, and M. Valden, "Improved stability of ALD grown amorphous TiO<sub>2</sub> photoelectrode coatings by thermally induced oxygen defects," 2017, lähetetty lehteen Chemistry of Materials.
- [24] E. Hecht, *Optics*. Addison-Wesley, 2002.
- [25] Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, and Y. Kuwano, "Interference-free determination of the optical absorption coefficient and the optical gap of amorphous silicon thin films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 5R, p. 1008, 1991. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1347-4065/30/i=5R/a=1008>
- [26] A. Kahn, "Fermi level, work function and vacuum level," *Mater. Horiz.*, vol. 3, pp. 7–10, 2016.
- [27] S. Kakuta, T. Numata, and T. Okayama, "Shape effects of goethite particles on their photocatalytic activity in the decomposition of acetaldehyde," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 164–169, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CY00768E>
- [28] S. U. Khan, M. Al-Shahry, and W. B. Ingler, "Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-tio<sub>2</sub>," *science*, vol. 297, no. 5590, pp. 2243–2245, 2002.
- [29] J. Kim, M. Ganesan, D. Hyun Youn, J.-W. Jang, J. Kubota, K. Domen, and J. S. Lee, "Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting," *Scientific reports*, vol. 3, p. 2681, 09 2013.
- [30] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, and J. Bisquert, "Water oxidation at hematite photoelectrodes: The role of surface states," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 9, pp. 4294–4302, 2012.

- [31] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, 07 2014.
- [32] F. Le Formal, N. Tetreault, M. Cornuz, T. Moehl, M. Gratzel, and K. Sivula, "Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers," *Chemical Science*, vol. 2, pp. 737–743, 2011.
- [33] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. Taylor & Francis, 2003.
- [34] Y. Lin, G. Yuan, S. Sheehan, S. Zhou, and D. Wang, "Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 4862–4869, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE01850G>
- [35] V. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. Wiley, 2015.
- [36] R. Misho and W. Murad, "Band gap measurements in thin films of hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pyrite  $\text{FeS}_2$  and troilite  $\text{FeS}$  prepared by chemical spray pyrolysis," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 27, no. 4, pp. 335–345, 1992. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927024892900957>
- [37] J. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [38] J. Newman and K. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*. Wiley, 2012. [Online]. Available: <https://books.google.fi/books?id=eyj4MRa7vLAC>
- [39] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer, 1992.
- [40] *Applications and Use of Integrating Spheres*, PerkinElmer, 2004.
- [41] *High-Performance Lambda Spectrophotometers: Hardware Guide*, PerkinElmer, 2007.
- [42] M. N. Polyanskiy, "Refractive index database," <https://refractiveindex.info>, viitattu 5.9.2017.
- [43] M. Qureshi and K. Takanabe, "Insights on measuring and reporting heterogeneous photocatalysis: Efficiency definitions and setup examples," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 1, pp. 158–167, 2017.
- [44] P. Rieger, *Electrochemistry*, ser. Schaum's Outlines. Springer Netherlands, 1993.
- [45] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoelectronics*. Cambridge University Press, 2002.
- [46] J. Saari, "Atomikerroskasvatusmenetelmällä kasvatetun titaanidioksidikalvon ominaisuudet valosäähkökemiallisessa veden hajottamisessa," diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2017, 74 sivua.
- [47] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, and A. Sanson, "Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials," *Optical Materials*, vol. 64, no. Supplement C, pp. 18–25, 2017.
- [48] M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating*, ser. The ECS Series of Texts and Monographs. Wiley, 2011.
- [49] J. Scofield, "Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, no. 2, pp. 129–137, 1976.

- [50] M. P. Seah and W. A. Dench, “Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 1, no. 1, pp. 2–11, 1979.
- [51] K. Sivula, F. Le Formal, and M. Grätzel, “Solar water splitting: Progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 4, pp. 432–449, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201000416>
- [52] O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*, 2015.
- [53] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Su, and B.-J. Hwang, “Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges,” *Nanoscale Horiz.*, vol. 1, pp. 243–267, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5NH00098J>
- [54] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths. v. data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 21, no. 3, pp. 165–176, 1994. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740210302>
- [55] J. Tauc, *Amorphous and liquid semiconductors*. Plenum, 1974.
- [56] N. Tkachenko, *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations*. Elsevier Science, 2006.
- [57] S. Tougaard, “Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 11, no. 9, pp. 453–472, 1988.
- [58] S. Trasatti, “The absolute electrode potential: An explanatory note,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 58, pp. 955–966, 07 1986.
- [59] K. Ulman, M.-T. Nguyen, N. Seriani, and R. Gebauer, “Passivation of surface states of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface by deposition of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> overlayers: A density functional theory study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, no. 9, p. 094701, 2016.
- [60] R. Van de Krol and M. Grätzel, *Photoelectrochemical hydrogen production*. Springer, 2012, vol. 90.
- [61] J. Vickerman and I. Gilmore, *Surface Analysis: The Principal Techniques*. Wiley, 2009. [Online]. Available: <https://books.google.fi/books?id=H4drNM1fb50C>
- [62] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis, “Solar water splitting cells,” *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6446–6473, 2010.
- [63] O. Zandi, A. Schon, H. Hajibabaei, and T. Hamann, “Enhanced charge separation and collection in high performance electrodeposited hematite films,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, 12 2015.
- [64] H. Zhang, M. Bayne, S. Fernando, B. Legg, M. Zhu, R. Lee Penn, and J. F. Banfield, “Size-dependent bandgap of nanogoethite,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 17 704–17 710, 08 2011.
- [65] C. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 01 2007.

## LIITE A: EKVIVALENTTIVIRTAPIIRIEN SOVITTAMISEEN KÄYTETTY MATLAB-FUNKTIO

```
function [pot,parameters,resi]=impedance_analysis
%Tämä Matlab-funktio sovittaa impedanssispektroskopia-dataan
%ekvivalenttivirtapiiriin. Funktio Lauri Palmolahti 17.11.2017.

area=pi*0.3^2; %Mitattavan kalvon pinta-ala (cm2)

%Luetaan mittausdata txt-tiedostosta muuttujaan M
M = importdata('tiedoston_nimi','\t');

%Mittauspotentiaali luetaan matriisiin M neljänneistä sarakkeesta
%Sarakkeesta karsitaan tyhjät solut pois
pot=M(M(:,4)<1e9,4);
%Muutetaan mitattu potentiaali suhteessa RHE-elektrodiin
pot=pot+0.242+13.6*0.059;
%Muotoillaan data potentiaalin suhteen sarakkeisiin
datasize=size(M,1)/size(pot,1);

%Mittausaajuus(Hz)
f_data=reshape(M(:,1),datasize,size(pot,1));
%Lasketaan kulmataajuus taajuudesta(rad/s).
w_data=2*pi*f_data;
%Mitattu impedanssi kompleksimuodossa
z_data=reshape(M(:,2),datasize,size(pot,1))-...
    i*reshape(M(:,3),datasize,size(pot,1));

figure
%Sovitetään virtapiiri eri potentiaaleissa mitattuihin
%impedanssispektreihin suoritettiin sovitus for-silmukan sisällä, joka käy
%läpi eri potentiaalit
for pot_n=1:size(pot,1)

%Muttujien alustus
f=f_data(:,pot_n); %Taajuus
w=w_data(:,pot_n); %Kulmataajuus
z=z_data(:,pot_n); %Impedanssi

C=@(c)1./(1i*w*c); %Kondensaattorin impedanssin lauseke
R=@(r)r; %Vastuksen impedanssin lauseke
Q=@(q,n)exp(-1i*pi*n/2)./(q.*w.^n);%Vakiovaihelementin impedanssin lauseke
p=@(a,b)(a.^-1+b.^-1).^-1; %Rinnan kytkettyjen impedanssien lauseke

%Ekvivalenttivirtapiiriin-c impedanssin lauseke
ff=@(x)p(C(x(1)),R(x(2))+p(C(x(3)),R(x(4))+p(Q(x(5),x(6)),R(x(7))))));
```

```

%Ekvivalenttivirtapiirin-b impedanssin lauseke
%ff=@(x)p(C(x(1)),R(x(2))+p(R(x(3)),C(x(4))));

%lsqnonlin-funktion asetukset
options = optimoptions('lsqnonlin');
options.MaxFunEvals=50000;
options.MaxIter=50000;%Iterointien maximi määrä
options.Display='off';
options.Diagnostics='off';
warning('off','all')

%Minimoitava funktio. ff(x) on ekvivalenttivirtapiirin impedanssi ja z on
%mitattu impedanssi
fun=@(x)abs( ff(x)-z).*abs(z).^-1;

%Sovitusparametrien alkuarvot, sekä ylä ja alarajat virtapiirille c
x0=[1e-7 150 2e-6 500 1e-5 0.9 4000];
lb=[0.5e-7 10 1e-6 0 1e-6 0.5 0];
ub=[2e-7 150 6e-6 3500 2e-4 1 1e9];

%Sovitusparametrien alkuarvot, sekä ylä ja alarajat virtapiirille b
%x0=[1e-7 110 3.2e5 1.5e-6];
%lb=[0.5e-7 50 1e5 1.3e-6];
%ub=[1.5e-7 150 1e6 5e-6];

%Ekvivalenttivirtapiirin parametrien laskeminen Trust-Region-menetelmällä
[parameters(pot_n,:),resi(pot_n)]=lsqnonlin(fun,x0,lb,ub,options);
warning('on','all')

%Ekvivalenttivirtapiirien ja mitattun impedanssin itseisarvon ja
%vaihekulman piirtäminen
z_fit=ff(parameters(pot_n,:));
subplot(5,5,pot_n)
%Mitatun impedanssin piirtäminen
[hAx h_abs h_ang]=plotyy(f,abs(z),f,-angle(z));
set(hAx(1),'YScale','log','Ytick',[10 100 1000 10000],'ylim',[10 10000])
set(hAx(2),'Ytick',[0 1 2],'ylim',[0 2])
set(hAx,'XScale','log','Xtick',[1 10 100 1000 10000],'xlim',[1 10000])
text(10,5000,['U=' num2str(pot(pot_n),3) ' V'])
grid on

%Piirretyn kuvan subplottien muotoilu

```

```

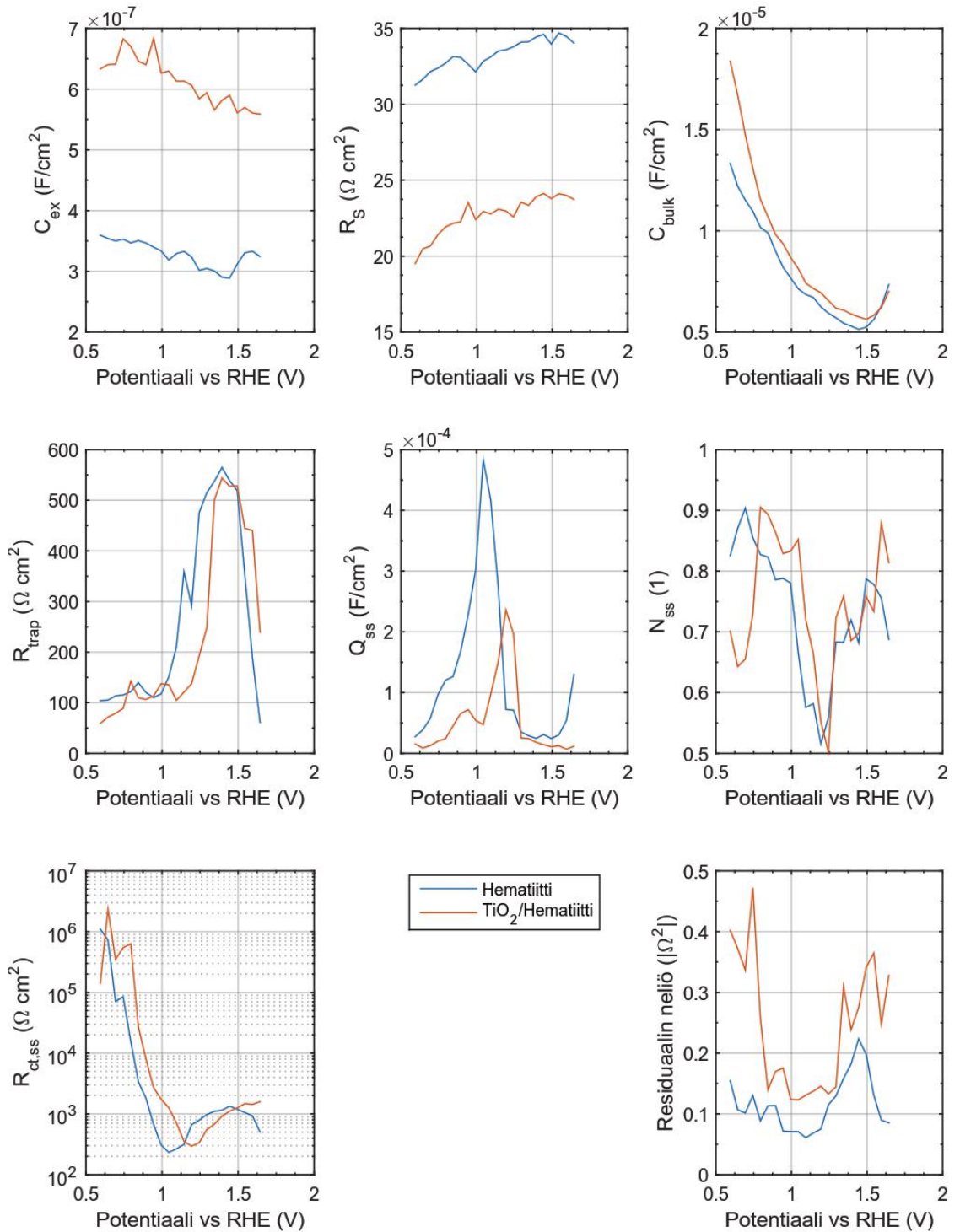
if pot_n==1
    set(get(hAx(1),'Ylabel'),'String','|z| ( $\Omega$ )')
end
if pot_n==2
    set(get(hAx(2),'Ylabel'),'String','\theta (rad)')
    xlabel('f (Hz)')
end
set(h_abs, 'Linestyle', 'none', 'marker', 'o', 'markersize', 5,...
    'color', 'b')
set(h_ang, 'Linestyle', 'none', 'marker', 'o', 'markersize', 5,...
    'color', 'r')
hold(hAx(1), 'on')
%Virtapiirin impedanssin itseisarvon piirtäminen
plot(hAx(1),f,abs(z_fit),'k')
hold(hAx(2), 'on')
%Virtapiirin impedanssin vaiheen piirtäminen
plot(hAx(2),f,-angle(z_fit),'k')
hold off
set(gca,'box','off')
end %for-silmukan loppu

%Piiirretyn kuvan koon määrittäminen
set(gcf,'Position',[0 0 800 1200])
set(gcf,'Units','Inches');
pos = get(gcf,'Position');
set(gcf,'PaperPositionMode','Auto','PaperUnits','Inches','PaperSize',...
    [pos(3), pos(4)]);

end

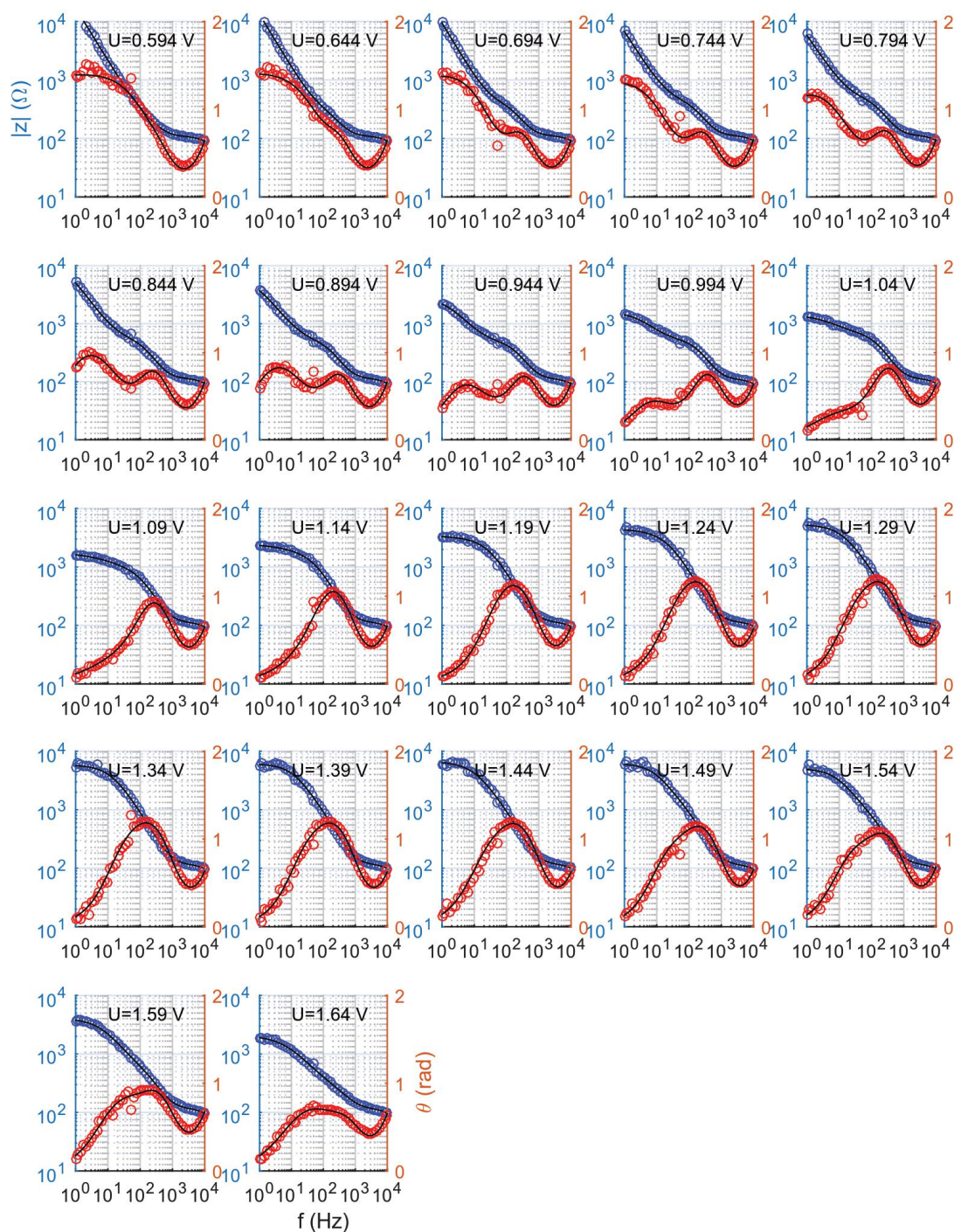
```

## LIITE B: EKVIVALENTTIVIRTAPIIRIN C KOMPONENTTIEN PARAMETRIT



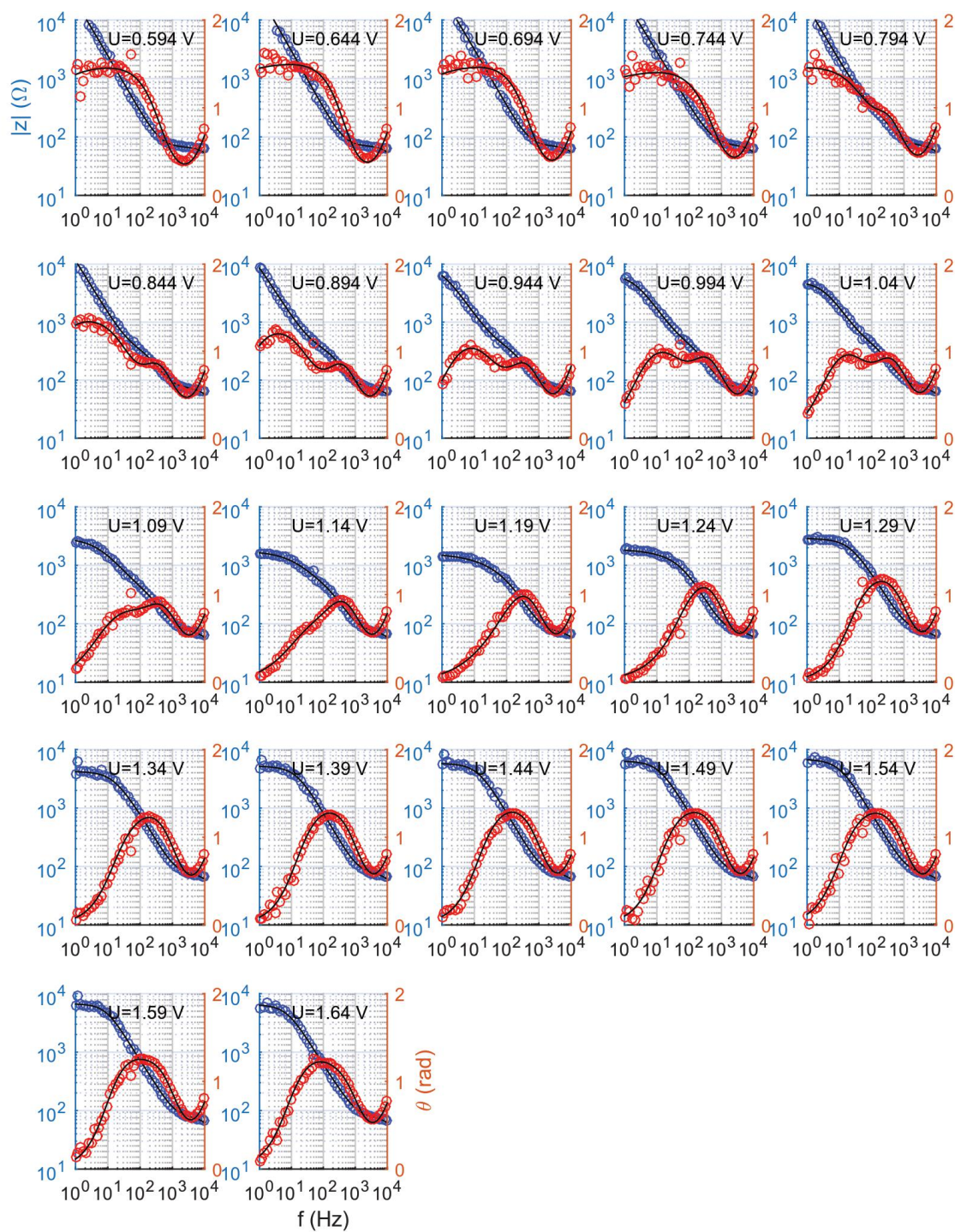
Kuva 1: Ekvivalenttivirtapiirin c komponenttien parametrit päällystämättömälle sekä 0,5 nm pak-suisella titaanidioksidikerroksella päällystetylle hematiittikalvolle, joiden kasvattamiseen on käy-tetty  $58 \text{ mC}/\text{cm}^2$  sähkövarausta ja jotka on lämmitetty  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa 32 h

## LIITE C: VALOSSA MITATUT IMPEDANSSISPEKTRIT



Kuva 2: Valossa mitattu impedanssispektri eri potentiaaleissa hematiittikalvolle, jonka kasvattamiseen on käytetty  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarausta ja joka on lämmitetty  $750^\circ\text{C}$ :ssa 32 h. Impedanssia on mallinnettu ekvivalenttivirtapiirillä  $c$  (musta viiva)





Kuva 3: Valossa mitattu impedanssispektri eri potentiaaleissa  $\text{TiO}_2$  pinnoitetulle (0,5 nm) hema-tiittikalvolle, jonka kasvattamiseen on käytetty  $58 \text{ mC/cm}^2$  sähkövarausta ja joka on lämmitetty  $750^\circ\text{C}$ :ssa 32 h. Impedanssia on mallinnettu ekvivalenttivirtapiirillä c (musta viiva)